



COMMISSION NATIONALE À L'ÉNERGIE

Gestion IRES
Doc: Energ. 10 25/18/2000
N° TAN FR 0005569

**VERS UNE INTERPRÉTATION DES MÉCANISMES DE LA
SÉPARATION ACTINIDES (III)/LANTHANIDES(III)
PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE SYNERGIQUE
IMPLIQUANT DES LIGANDS POLYAZOTÉS**

par

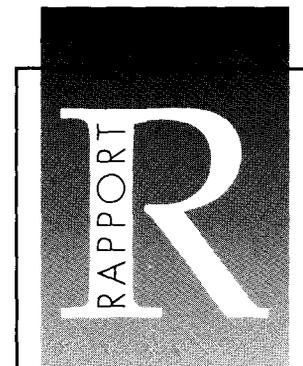
Nathalie FRANÇOIS

DIRECTION DU CYCLE DU COMBUSTIBLE

DÉPARTEMENT DE RECHERCHE EN RETRAITEMENT
ET EN VITRIFICATION

SERVICE D'ÉTUDES ET DE MODÉLISATION
DES PROCÉDÉS

Centre d'études de la vallée du Rhône
Site de Marcoule



RAPPORT CEA-R-5902 – Nathalie FRANÇOIS

"VERS UNE INTERPRETATION DES MECANISMES DE LA SEPARATION ACTINIDES(III)/LANTHANIDES(III) PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE SYNERGIQUE IMPLIQUANT DES LIGANDS POLYAZOTES"

Sommaire - Dans le domaine de la séparation des radionucléides à vie longue des déchets générés par le retraitement des combustibles nucléaires usés, les ligands polyazotés aromatiques sont des candidats potentiels pour extraire, seuls ou en synergie avec des extractants acides, les actinides(III) sélectivement par rapport aux lanthanides(III).

La première partie de ce travail concerne la complexation de quelques cations des séries f par différents ligands azotés, de type polypyridine. Des techniques de spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) et de spectrophotométrie UV-visible ont été mises en œuvre afin de déterminer la nature et la stabilité des complexes formés. Parmi les ligands étudiés, la Me-Btp, molécule très peu basique, a montré d'importantes propriétés de sélectivité vis à vis de l'américium(III) en milieu acide.

Dans la deuxième partie, deux systèmes synergiques, impliquant un ligand polyazoté et un acide carboxylique lipophile, sont étudiés et comparés quant à l'extraction et la séparation des cations américium(III) et europium(III). La SLRT et la spectrométrie gamma ont permis de déterminer la nature des différents complexes extraits, ainsi que les conditions optimales d'efficacité des deux systèmes.

La comparaison des différentes études a montré que la sélectivité de complexation d'un ligand polyazoté ne pouvait pas être systématiquement corrélée à la sélectivité d'extraction synergique Am(III)/Eu(III). Celle-ci dépend de la "balance" entre les propriétés acido-basiques d'une part, et les caractéristiques de dureté-mollesse d'autre part, des deux composants du système synergique.

2000 – Commissariat à l'Energie Atomique - France

RAPPORT CEA-R-5902 – Nathalie FRANÇOIS

"TOWARDS AN INTERPRETATION OF THE MECHANISM OF THE ACTINIDES(III)/LANTHANIDES(III) SEPARATION BY SYNERGISTIC SOLVENT EXTRACTION WITH NITROGEN-CONTAINING POLYDENDATE LIGANDS"

Summary - In the field of the separation of long-lived radionuclides from the wastes produced by nuclear fuel reprocessing, aromatic nitrogen-containing polydentate ligands are potential candidates for the selective extraction, alone or in synergistic mixture with acidic extractants, of trivalent actinides from trivalent lanthanides.

The first part of this work deals with the complexation of trivalent f cations with various nitrogen-containing ligands (polypyridine analogues). Time-resolved laser-induced fluorimetry (TRLIF) and UV-visible spectrophotometry were used to determine the nature and evaluate the stability of each complex. Among the ligands studied, the least basic Me-Btp proved to be highly selective towards americium(III) in acidic solution.

In the second part, two synergistic systems (nitrogen-containing polydentate ligand and lipophilic carboxylic acid) are studied and compared in regard to the extraction and separation of lanthanides(III) and actinides(III). TRLIF and gamma spectrometry allowed the nature of the extracted complexes and the optimal conditions of efficiency of both systems to be determined.

Comparison between these different studies showed that the selectivity of complexation of trivalent f cations by a given nitrogen-containing polydentate ligand could not always be linked to the Am(III)/Eu(III) selectivity reached in synergistic extraction. The latter depends on the "balance" between the acido-basic properties on the one hand, and on the hard-soft characteristics on the other hand, of both components of synergistic system.

2000 – Commissariat à l'Energie Atomique - France

**PLEASE BE AWARE THAT
ALL OF THE MISSING PAGES IN THIS DOCUMENT
WERE ORIGINALLY BLANK**



Faculté des Sciences

UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Groupe de Formation Doctorale Chimie et Physico-Chimie Moléculaires et Théoriques

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, NANCY I

en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par Nathalie FRANCOIS

Vers une Interprétation des Mécanismes de la Séparation Actinides(III) / Lanthanides(III) par Extraction Liquide-Liquide Synergique impliquant des Ligands Polyazotés

Soutenue publiquement le 6 Octobre 1999

Membres du jury :

Président : Pr. Jacques BESSIERE
Rapporteurs : Dr. Jean-Pierre BRUNETTE
Dr. Jean-Paul GLATZ
Examineurs : Pr. Charles MADIC
Dr. Christian TONDRE
Invité : Dr. Pierre-Yves CORDIER

- Rapport CEA-R-5902-

Centre d'Études de la Vallée du Rhône

Site de Marcoule

Direction du Cycle du Combustible

Département de Recherche en Retraitement et en Vitrification

Service d'Études et de Modélisation des Procédés

VERS UNE INTERPRÉTATION DES MÉCANISMES DE LA
SÉPARATION ACTINIDES (III)/LANTHANIDES(III)
PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE SYNERGIQUE
IMPLIQUANT DES LIGANDS POLYAZOTÉS

par

Nathalie FRANÇOIS

- Mars 2000 -

A ma mère, à qui je l'avais promis.

A mon père, qui m'a permis de réaliser mes études dans les meilleures conditions.

A Vincent, qui a su m'encourager et me supporter dans les moments difficiles.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Nouveaux Extractants du Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Charles MADIC pour m'avoir accueillie au CEA et avoir accepté la direction de ces travaux, pour m'avoir fait partager son expérience de chimiste et de radiochimiste, pour sa disponibilité et ses conseils.

Christine NICOL m'a permis d'effectuer ces travaux dans les meilleures conditions au sein de son laboratoire. Qu'elle en soit remerciée.

Je ne remercierai jamais assez mes trois guides scientifiques à Marcoule :

Pierre-Yves CORDIER, qui m'a permis de réaliser cette thèse et accompagné de près ou de loin pendant ces trois ans,

Clément HILL, qui m'a fait partager son expérience au laboratoire et conseillé pour la rédaction de ce mémoire,

Denis GUILLANEUX, qui a joué un rôle important et souvent décisif au cours de cette dernière année.

Ils m'ont tous trois apporté aide, conseils et soutien de chaque instant avec une disponibilité jamais en défaut. Merci du temps que vous m'avez consacré.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Myriam ILLEMASSENE qui a effectué les expériences de SLRT à l'IPN d'ORSAY et qui a réalisé toute ma formation dans ce domaine. Sa disponibilité et ses compétences en spectroscopie ont permis de répondre aux innombrables questions que j'ai pu lui poser.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Christian TONDRE pour avoir accepté d'être le directeur universitaire de ces travaux et avoir suivi leur déroulement avec intérêt.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs J.P. BRUNETTE et J.P. GLATZ en acceptant de consacrer une partie de leur temps précieux pour juger ce travail. Qu'ils en soient remerciés.

Monsieur J. BESSIERE a accepté la présidence du jury et Monsieur E. SIMONI a examiné ce mémoire. Je leur adresse tous mes remerciements.

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont apporté leur aide pour le développement de ces travaux, en particulier Claude BERTHON pour les expériences de RMN, Philippe GUILBAUD pour les simulations de dynamique moléculaire, Catherine RABBE pour les calculs de chimie quantique et Philippe MOISY, pour la mise à disposition du spectrophotomètre en actif.

Mes remerciements les plus chaleureux à celles qui ont su m'aiguiller dans les méandres du travail en milieu radioactif : Nicole ZORZ, Laurence RAMAIN et Marie-Thérèse PRESSON, et avec une mention spéciale Nathalie BOUBALS. Grâce à elles, boîtes à gants et sorbonnes n'ont plu de secret pour moi.

Un grand merci à Sophie AIRVAULT, stagiaire efficace de l'INSA de Rouen, qui a réalisé une partie des expériences de complexation.

Enfin, je remercie toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à Atalante ou à G1, ingénieurs, techniciens, thésards, stagiaires, agents de la radioprotection, personnels des ateliers et secrétaires, pour la disponibilité, la gentillesse et la bonne humeur qu'ils ont su témoigner à mon égard.

Table des Matières

Introduction	1
I. Le retraitement du combustible nucléaire en France.....	3
II. La loi du 30 décembre 1991	3
III. La séparation des actinides mineurs	4
IV. Les objectifs de ces travaux	6
Première Partie. Outils bibliographiques	7
Chapitre 1. Principales propriétés des lanthanides et des actinides	11
I. Configuration électronique	11
I.1. Structure électronique	11
I.2. Localisation électronique.....	12
I.3. Degré d'oxydation	12
II. Propriétés spectroscopiques.....	13
II.1. Niveaux d'énergie.....	13
II.2. Absorption.....	14
II.3. Fluorescence.....	15
III. Propriétés ioniques	16
III.1. Nombre de coordination	16
III.2. Rayon ionique	16
IV. Hydratation	17
IV.1. Application de la SLRT à la détermination du nombre d'hydratation en première sphère N(H ₂ O).....	17
IV.2. Nombre d'hydratation	19
IV.3. Energie d'hydratation	20
Chapitre 2. Interactions métal - ligand	21
I. Le principe HSAB.....	21
II. Cas des ions lanthanide et actinide.....	23
III. Compétition ligand dur / ligand mou en solvant aqueux.....	23
IV. Nature de la complexation : interne ou externe	24
Chapitre 3. Ligands azotés polydentates.....	26
I. Choix des ligands polyazotés conjugués	26
II. Exemple des polypyridines	26
II.1. Principales utilisations.....	27
II.2. Structure en solution.....	27
II.3. Propriétés complexantes	28
II.3.a. Protonation du ligand.....	28
II.3.b. Complexation de cations métalliques.....	28
II.4. Propriétés optiques	29

Chapitre 4. Extraction liquide-liquide et synergisme.....	31
I. L'extraction liquide-liquide	31
I.1. Définition.....	31
I.2. Différents types d'extraction	32
I.3. Rôle de l'eau	33
II. Le synergisme.....	33
II.1. Définition.....	33
II.2. Equilibres mis en jeu	33
II.3. Méthode des pentes	35
III. Influence de différents paramètres sur le synergisme	37
III.1. Influence de la nature des extractants.....	37
III.2. Influence du diluant organique.....	37
III.3. Rôle de l'eau	37
III.4. Interactions en phase organique.....	38
IV. Application à la séparation actinide(III)/lanthanide(III)	38

Deuxième Partie. Complexation des lanthanides(III) et des actinides(III) par des ligands azotés41

Chapitre 1. Introduction	45
I. Ligands azotés étudiés.....	45
II. Choix du milieu d'étude.....	47
II.1. Solvant	47
II.2. Force ionique.....	47
III. Méthodes d'étude	48
III.1. La spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps.....	48
III.2. La spectrophotométrie d'absorption UV-visible.....	49
III.3. La mesure du pH.....	49
Chapitre 2. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps de la complexation de l'euporium(III) par des ligands polyazotés	50
I. Détermination d'une constante de complexation par SLRT.....	50
II. Etude de l'euporium(III)	52
II.1. Courbe d'étalonnage du temps de vie du niveau émetteur de Eu(III) dans des mélanges H ₂ O/D ₂ O.....	52
II.2. Mesure du temps de vie du niveau émetteur ⁵ D ₀ de Eu ³⁺ dans des mélanges H ₂ O/MeOH.....	54
II.3. Etude de la complexation de l'ion euporium(III) par différents ligands polyazotés	55
II.3.a. Spectre d'émission de Eu ³⁺ en présence de ligand polyazoté.....	55
II.3.b. Spectre d'émission des complexes formés	56
II.3.c. Déclin de fluorescence.....	60
II.3.d. Détermination des constantes de complexation.....	64
II.3.e. Influence du pH sur la complexation.....	67
III. Conclusion	68

Chapitre 3. Etude par spectrophotométrie UV-Visible	69
I. Principe.....	69
I.1. Spectres d'absorption	69
I.2. Traitement mathématique des données	70
II. Détermination des constantes de protonation et de complexation	71
II.1. Constantes de protonation des ligands polyazotés	71
II.1.a. Détermination des constantes de protonation des ligands polyazotés dans un mélange MeOH/H ₂ O (76/24 %vol.)	71
II.1.b. Influence de la nature du solvant sur les constantes de protonation.....	77
II.2. Détermination des constantes de complexation de quelques ions lanthanide(III) par des ligands azotés.....	79
II.2.a. Détermination des constantes de complexation dans un mélange MeOH/H ₂ O (76/24 %vol.).....	79
II.2.b. Influence de la nature du solvant sur les constantes de complexation	84
II.3. Détermination des constantes de complexation de l'américium par des ligands azotés	86
III. Conclusion	89
Chapitre 4. Discussion.....	91
I. Comparaison des résultats obtenus par les deux techniques.....	92
II. Comparaison des constantes de protonation et des constantes de complexation.....	93
III. Comparaison de la stabilité des complexes de lanthanides(III) et d'américium(III) ..	95
IV. Affinité relative des ligands azotés vis à vis de H ⁺ , Ln ³⁺ et Am ³⁺	97
V. Conclusion	100

Troisième Partie. Extraction synergique de l'américium(III) et de l'euprium(III) par des systèmes impliquant un ligand polyazoté103

Chapitre 1. Introduction	107
I. Systèmes synergiques étudiés	107
I.1. Présentation des extractants	107
I.2. Etude des interactions entre le ligand et l'extractant	108
I.1.a. Dimérisation de l'acide H α BrC ₁₀ dans le dodécane.....	108
I.1.b. Interactions entre Tpy et H α BrC ₁₀ dans le dodécane	112
I.3. Coefficient de distribution d'un ligand azoté entre H ₂ O et TPH	115
I.3.a. Cas du ligand azoté seul en phase organique.....	116
I.3.b. Cas du ligand azoté associé à l'acide carboxylique en phase organique.....	117
I.4. Conclusion.....	119
II. Cations métalliques étudiés	120
III. Méthodes d'étude	120
III.1. La spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps (SLRT).....	120
III.2. La spectrométrie gamma.....	122

Chapitre 2. Etude des systèmes d'extraction en milieu dilué.....	124
I. Extraction de Eu(III) et Am(III) par l'acide α -bromodécanoïque dilué dans le TPH	124
I.1. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps.....	124
I.1.a. Spectres d'émission.....	124
I.1.b. Déclin de fluorescence.....	125
I.2. Etude par la méthode des pentes, couplée à la spectrométrie gamma	127
I.3. Conclusions	128
II. Extraction de Eu(III) et Am(III) par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH	129
I.1. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps.....	129
I.1.a. Spectres d'émission.....	129
I.1.b. Déclin de fluorescence.....	131
I.1.c. Spectres d'excitation.....	132
I.2. Etude par la méthode des pentes, couplée à la spectrométrie gamma	132
I.2.a. Détermination de la stoechiométrie de l'équilibre d'extraction.....	132
I.2.b. Détermination des constantes d'extraction.....	136
I.3. Conclusions	136
III. Extraction de Eu(III) et Am(III) par le système Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH	137
I.1. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps.....	138
I.1.a. Spectres d'émission.....	138
I.1.b. Déclin de fluorescence.....	140
I.1.c. Spectres d'excitation.....	141
I.2. Etude par la méthode des pentes, couplée à la spectrométrie gamma	141
I.3. Conclusion.....	147
IV. Conclusion sur l'étude en conditions diluées	147
Chapitre 3. Etude des systèmes d'extraction en milieu concentré	150
I. Etude par SLRT de l'extraction de Eu^{3+}	150
I.1. Spectre d'émission.....	151
I.2. Déclin de fluorescence.....	154
I.3. Spectre d'excitation.....	157
I.4. Conclusion.....	158
II. Etude par spectrométrie gamma de l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+}	160
II.1. Influence du pH	160
II.2. Influence de la concentration d'acide α -bromodécanoïque	161
II.3. Influence de la concentration du ligand azoté	164
II.4. Conclusion.....	165
Chapitre 4. Discussion.....	167
I. Etude en milieu dilué.....	167
II. Etude en milieu concentré.....	168
 Quatrième Partie. Comparaison de la sélectivité Am/Eu apportée par un ligand polyazoté en complexation et en extraction	 171
I. Introduction.....	173
II. Systèmes synergiques.....	173

I.1. Résultats de complexation avec Tpy et TPTZ.....	173
I.2. Résultats d'extraction avec Tpy et TPTZ.....	174
I.3. Discussion sur les systèmes synergiques	175
I.3.a. Synergie d'extraction	175
I.3.b. Synergie de séparation Am(III)/Eu(III).....	175
III. Systèmes non synergiques.....	180
IV. Conclusion	181
Conclusion Générale.....	183
Bibliographie.....	189
Annexes	197
Annexe 1. Sigles et abréviations	199
Annexe 2. Ligands, cations métalliques et solvants utilisés.....	201
Annexe 3. Appareillages utilisés.....	207
Annexe 4. Modes opératoires	211
Annexe 5. Etude par RMN ¹⁵ N de la protonation de la terpyridine	219
Annexe 6. Variation des spectres d'absorption des ligands polyazotés en fonction du pH	223
Annexe 7. Variation des spectres d'absorption des ligands en fonction de la concentration de La ³⁺	227
Annexe 8. Variation des spectres d'absorption des ligands en fonction de la concentration de Eu ³⁺	231
Annexe 9. Variation des spectres d'absorption des ligands en fonction de la concentration de Lu ³⁺	235
Annexe 10. Variation des spectres d'absorption de Am ³⁺ en fonction de la concentration du ligand	239
Annexe 11. Détermination de la concentration d'une solution de ligand azoté dans H ₂ O ..	241
Annexe 12. Détermination du coefficient de partage d'un ligand azoté entre TPH et H ₂ O	243
Annexe 13. Déclins de fluorescence de Eu(III) extraits par différents systèmes dans le TPH.....	247

Liste des Figures

Figure 1. Inventaire radiotoxique (ingestion, doses exprimées en Sv/Twhé) d'un combustible UOX usé.....	4
Figure 2. Schéma de principe de la séparation des actinides mineurs actuellement étudié par le CEA.....	5
Figure 3. Fonctions d'onde des orbitales 4f, 5s et 5p de Nd ³⁺ et des orbitales 5f, 6s et 6p de U ³⁺	12
Figure 4. Diagramme partiel des niveaux d'énergie des ions Eu ³⁺ et Am ³⁺ dans un cristal de LaCl ₃ [11]	14
Figure 5. Diagramme énergétique représentant les phénomènes d'absorption et de fluorescence dans le cas de Eu ³⁺	15
Figure 6. Schéma représentant les sphères d'hydratation d'un cation métallique	17
Figure 7. Diagramme énergétique de l'ion Eu ³⁺ et niveaux d'énergie vibrationnelle des oscillateurs O-H et O-D.....	18
Figure 8. Enthalpie molaire standard d'hydratation, énergie libre molaire standard d'hydratation et entropie molaire standard d'hydratation des ions lanthanide(III) et actinide(III).....	20
Figure 9. Diagrammes d'énergie des orbitales de trois molécules (A, B, C) indiquant leur électronégativité χ et leur dureté η , les flèches rouges symbolisent les flux spontanés d'électrons.....	22
Figure 10. Schéma représentatif d'un complexe en sphère externe	24
Figure 11. Schéma représentatif d'un complexe en sphère interne	24
Figure 12. Ligands polyazotés aromatiques utilisés en extraction sélective des actinides(III)	26
Figure 13. Exemples de α,α' -polypyridines	27
Figure 14. Conformation de la 2,2':6',2''-terpyridine en solution	27
Figure 15. Conformation de la 2,2':6',2''-terpyridine diprotonée en solution aqueuse.....	28
Figure 16. Conformation de la 2,2':6',2''-terpyridine complexant un métal de degré d'oxydation III.....	29
Figure 17. Complexe métallique en double hélice de la sexipyridine [41]	29
Figure 18. Facteurs de séparation Am(III)/Eu(III) pour différents systèmes d'extraction synergique.....	40
Figure 19. Spectres d'absorption d'une solution de Tpy $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H ₂ O en absence ou en présence de sels de fond (cellules de 1mm, 25°C).....	48
Figure 20. Comparaison de la mesure de l'activité du proton dans l'eau et dans un milieu méthanol/eau contenant 76% vol. de méthanol (température ambiante).....	49
Figure 21. Spectre d'émission de Eu ³⁺ $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H ₂ O (u.a. = unités arbitraires).....	53

Figure 22. Droite d'étalonnage du nombre d'hydratation de Eu(III) en fonction de l'inverse du temps de vie du niveau émetteur 5D_0	54
Figure 23. Temps de vie du niveau émetteur 5D_0 de Eu(III) dans des mélanges H ₂ O/MeOH en fonction du % vol. de MeOH.....	55
Figure 24. Spectres d'émission de solutions de Eu ³⁺ en présence de ligands polyazotés dans MeOH/H ₂ O (50/50 %vol.) enregistrés 0,5 μs après l'impulsion laser – pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	56
Figure 25. Spectres d'émission de solutions de Eu ³⁺ en présence de ligands polyazotés dans MeOH/H ₂ O (50/50% vol.) enregistrés 800 μs après l'impulsion laser - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	57
Figure 26. Spectres d'émission d'une solution de Eu ³⁺ 10 ⁻⁴ mol/L + Me-Btp 2,5.10 ⁻³ mol/L dans MeOH/H ₂ O (50/50 %vol.) en fonction du délai d'enregistrement - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	59
Figure 27. Spectre d'émission d'une solution contenant Eu ³⁺ 10 ⁻⁴ mol/L + Me-Btp 2,5.10 ⁻³ mol/L dans MeOH/H ₂ O (50/50 %vol.) enregistré 1 200 μs après l'impulsion laser - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	60
Figure 28. Déclin de fluorescence d'une solution contenant Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L + Tpy 5.10 ⁻⁴ mol/L dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - milieu perchlorate.....	61
Figure 29. Déclin de fluorescence d'une solution contenant Eu ³⁺ 5. 10 ⁻⁴ mol/L + TPTZ 5.10 ⁻⁴ mol/L dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante	61
Figure 30. Déclin de fluorescence d'une solution contenant Eu ³⁺ 10 ⁻⁴ mol/L + Me-Btp 5.10 ⁻⁴ mol/L dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante	62
Figure 31. Déclin de fluorescence d'une solution contenant Eu ³⁺ 10 ⁻⁴ mol/L + Me-Btp 2,5. 10 ⁻³ mol/L dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante	62
Figure 32. Structure du cation Gd(EtBtp) ₃ ³⁺	64
Figure 33. Spectre d'émission (délai de 0,5μs) de Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L pour différentes concentrations de Tpy dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	65
Figure 34. Variation du rapport d'intensité des bandes d'émission de Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L à 592 nm et 616 nm pour différentes concentrations de Tpy dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante	65
Figure 35. Spectre d'émission délai de 0,5μs) de Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L pour différentes concentrations de TPTZ dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	65
Figure 36. Variation du rapport d'intensité des bandes d'émission de Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L à 592 nm et 616 nm pour différentes concentrations de TPTZ dans MeOH/H ₂ O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante	65

Figure 37. Spectre d'émission (délai de 0,5 μ s) de Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L pour différentes concentrations de Me-Btp dans MeOH/H ₂ O (50/50% vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	66
Figure 38. Variation du rapport d'intensité des bandes d'émission de Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L à 592 nm et 616 nm pour différentes concentrations de Me-Btp dans MeOH/H ₂ O (50/50% vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	66
Figure 39. Variation du spectre d'émission d'une solution Eu ³⁺ 5.10 ⁻⁴ mol/L + Tpy 5.10 ⁻³ mol/L dans le mélange MeOH/H ₂ O (50/50% vol.) en fonction du pH.....	67
Figure 40. Point isobestique.....	70
Figure 41. Variation du spectre d'absorption de la Tpy en fonction du pH.....	72
Figure 42. Spectres d'absorption des espèces Tpy, TpyH ⁺ et TpyH ₂ ²⁺	72
Figure 43. Diagramme de répartition des espèces de la Tpy en fonction du pH.....	72
Figure 44. Terpyridine monoprotonée.....	73
Figure 45. Terpyridine diprotonée.....	73
Figure 46. Echelle de basicité des ligands polyazotés aromatiques étudiés dans MeOH/H ₂ O (76/24 % vol.), 25°C.....	75
Figure 47. Influence de la composition du solvant sur les constantes de protonation des ligands polyazotés, milieu chlorure, 25°C	77
Figure 48. Influence de la composition du solvant sur les constantes de protonation de ADPTZ et détermination des constantes K ₁ ^H et K ₂ ^H dans l'eau, milieu chlorure, 25°C.....	78
Figure 49. Variation du spectre d'absorption de la Tpy en fonction de la concentration de cations Ln ³⁺ (mol/L).....	80
Figure 50. Spectres d'absorption des espèces Tpy, LaTpy ³⁺ , EuTpy ³⁺ et LuTpy ³⁺	81
Figure 51. Diagramme de répartition des espèces de la Tpy en fonction de la concentration de cations Ln ³⁺	82
Figure 52. Variation de la constante de complexation des ions Ln ³⁺ avec les ligands polyazotés le long de la série des lanthanides pour un milieu chlorure, MeOH/H ₂ O (76/24 % vol.)	84
Figure 53. Influence de la composition du solvant sur les constantes de complexation K ₁ (M ³⁺) de Eu ³⁺ pour certains ligands polyazotés	85
Figure 54. Variation du spectre d'absorption de Am ³⁺ en fonction de la concentration de Tpy (mol/L)	87
Figure 55. Diagramme de répartition des espèces d'Am(III) en fonction de la concentration de Tpy.....	88
Figure 56. Spectres d'absorption des complexes formés avec Am ³⁺ pour Tpy et Me-Btp.....	88
Figure 57. Comparaison des constantes de protonation des ligands azotés et de leurs constantes de complexation vis à vis de La ³⁺ , Eu ³⁺ , Lu ³⁺ et Am ³⁺ déterminées par spectrophotométrie UV-visible,	92

Figure 58. Corrélacion entre la constante de formacion, $\log \beta_1$, du complexe SmL et la constante d'acidité, pK_a , de HL pour une série d'acides carboxyliques, d'après [12].....	93
Figure 59. Relation entre $\log K_1(\text{Ln}^{3+}$ ou $\text{Am}^{3+})$ et $\log K_1^H$ des ligands polyazotés étudiés,	94
Figure 60. Energie des orbitales moléculaires de différents ligands polyazotés calculée par chimie quantique	96
Figure 61. Tracé des valeurs des constantes de complexation des Ln^{3+} et de Am^{3+} par des ligands polyazotés en fonction de leur dureté ($1 \text{ eV} = + 23,06 \text{ kcal/mol}$).....	97
Figure 62. Facteur d'affinité Am/Eu pour quatre ligands polyazotés en fonction de leur concentration et du pH.....	98
Figure 63. Variation du facteur d'affinité (Am/Eu) de quatre ligand polyazotés en fonction de la concentration totale de ligand à $\text{pH} = 6$, MeOH/H ₂ O (76/24%vol.), milieu chlorure.....	99
Figure 64. Ligands azotés et acide carboxylique étudiés en extraction synergique.....	107
Figure 65. Dimérisation d'un acide carboxylique en phase organique	108
Figure 66. Variation du spectre infrarouge de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le dodécane en fonction de sa concentration - cristal d'ATR, température ambiante.....	109
Figure 67. Molécule d'acide α -bromodécanoïque	110
Figure 68. Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C de plusieurs atomes de la molécule d'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ en fonction de sa concentration dans le dodécane, 300 MHz, 25°C.....	111
Figure 69. Détermination du nombre d'agrégation de l'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le dodécane.....	111
Figure 70. Variation du spectre infrarouge d'un mélange $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10} + \text{Tpy}$ dans le dodécane en fonction de la fraction molaire de Tpy, $[\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}] + [\text{Tpy}] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ - cristal d'ATR, température ambiante.....	113
Figure 71. Déplacements chimiques ^{13}C d'un carbone de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et d'un carbone de Tpy pour des solutions de ligand seul et pour des mélanges $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10} + \text{Tpy}$ dans le dodécane ($[\text{Tpy}] + [\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}] = 0,1 \text{ mol/L}$), en fonction de la concentration de ligand, 300 MHz, 25°C - Les carbones étudiés sont pointés d'une flèche.	114
Figure 72. Ajustement des déplacements chimiques ^{13}C d'un carbone de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et d'un carbone de Tpy pour des mélanges $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10} + \text{Tpy}$ dans le dodécane ($[\text{Tpy}] + [\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}] = 0,1 \text{ mol/L}$), en fonction de la concentration d'acide carboxylique, 25°C - les carbones étudiés sont pointés d'une flèche.....	115
Figure 73. Variation du coefficient de distribution de la Tpy entre le TPH et une phase aqueuse nitrique en fonction du pH à l'équilibre, $[\text{Tpy}]_0 = 0,001 \text{ mol/L}$ pour et $0,01 \text{ mol/L}$ pour , 22°C	116
Figure 74. Variation du coefficient de distribution de la Tpy entre deux phases en fonction du pH à l'équilibre.....	118
Figure 75. Spectres d'émission de Eu^{3+} après extraction par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$	125

Figure 76. Déclin de fluorescence du complexe de Eu(III) extrait par $H\alpha BrC_{10}$ 0,05mol/L dans le TPH	126
Figure 77. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C	127
Figure 78. Variation du spectre d'émission de Eu^{3+} extrait par le système TPTZ (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH en fonction de la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$	129
Figure 79. Comparaison des spectres d'émission des phases organiques $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et TPTZ (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dans le TPH après extraction de Eu^{3+}	130
Figure 80. Déclin de fluorescence du complexe de Eu^{3+} extrait par le système TPTZ 10^{-3} mol/L / $H\alpha BrC_{10}$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L dilué dans le TPH.....	131
Figure 81. Spectre d'excitation de Eu^{3+} après extraction par le système TPTZ (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ (10^{-2} mol/L) dilué dans le TPH	132
Figure 82. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C	133
Figure 83. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$ pour le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C.....	134
Figure 84. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de TPTZ pour TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dans le TPH, 22°C	135
Figure 85. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par le système Tpy (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ dans le TPH en fonction de la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$	138
Figure 86. Comparaison des spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et par Tpy (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dans le TPH....	139
Figure 87. Déclin de fluorescence des complexes métalliques d'euporium(III) extraits par le mélange Tpy (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dilué dans le TPH	140
Figure 88. Spectre d'excitation de Eu^{3+} extrait par Tpy (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dilué dans le TPH.....	141
Figure 89. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C ..	142
Figure 90. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$ pour Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C	144
Figure 91. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale d'ions nitrate en phase aqueuse pour Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C	145
Figure 92. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de Tpy pour Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C	146

Figure 93. Diagramme partiel d'énergie des espèces d'euporium(III) extraites par différents systèmes en conditions diluées dans le TPH, déterminé dans l'air à température ambiante	148
Figure 94. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait pour différents systèmes en milieu concentré, pour différentes concentrations initiales de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$	151
Figure 95. Intensité de la bande de transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de Eu^{3+} extrait par TPTZ (10^{-3} mol/L) / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy (10^{-3} mol/L) / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$	152
Figure 96. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH en milieu concentré [$\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$] = 0,5 mol/L, [Tpy] = [TPTZ] = 10^{-3} mol/L	153
Figure 97. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L dans le TPH en fonction de la concentration initiale de Tpy.....	153
Figure 98. Déclin de fluorescence de Eu^{3+} extrait par les différents systèmes dans le TPH en conditions concentrées.....	155
Figure 99. Spectre infrarouge à transformée de Fourier de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le dodécane	156
Figure 100. Spectres d'excitation de la phase organique pour différents systèmes après extraction de Eu^{3+}	158
Figure 101. Diagramme partiel d'énergie des espèces d'euporium(III) extraites par différents systèmes en conditions concentrées dans le TPH, déterminé dans l'air à température ambiante	159
Figure 102. Coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour les systèmes TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH en milieu concentré, 22°C.....	161
Figure 103. Comparaison des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH en milieu concentré, 22°C.....	162
Figure 104. Coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale du ligand azoté pour les systèmes TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH en milieu concentré, 22°C.....	164
Figure 105. Vue instantanée après quelques picosecondes du complexe $\text{Eu(III)}/\text{Tpy}/3\alpha\text{BrC}_{10}^-$ simulé par dynamique moléculaire en solution aqueuse....	168

Liste des Tableaux

Tableau 1. Configuration électronique des atomes et des ions des séries f à l'état fondamental	11
Tableau 2. Etats d'oxydation des lanthanides et des actinides	13
Tableau 3. Rayon ionique des ions Ln^{3+} et An^{3+} [8]	16
Tableau 4. Nombre d'hydratation en sphère interne des lanthanides et des actinides au degré d'oxydation III.	19
Tableau 5. Systèmes synergiques sélectifs des An(III) vis à vis des Ln(III)	39
Tableau 6. Ligands polyazotés aromatiques étudiés.....	45
Tableau 7. Constantes de protonation et de complexation d'ions Ln^{3+} et An^{3+} de quelques ligands polyazotés.....	46
Tableau 8. Temps de vie du niveau $^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en fonction du pourcentage volumique de H_2O	53
Tableau 9. Evaluation du nombre de molécules d'eau légère en sphère interne de Eu^{3+} dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en fonction du pourcentage volumique de H_2O	53
Tableau 10. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne des espèces présentes dans des solutions contenant Eu^{3+} et un ligand polyazoté dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante.....	63
Tableau 11. Constantes de complexation de Eu^{3+} par des ligands azotés dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) en milieu perchlorate, température ambiante	66
Tableau 12. Constantes de protonation des différents ligands polyazotés.....	74
Tableau 13. Constantes de de Tpy et TPTZ dans H_2O , milieu chlorure, 25°C.....	77
Tableau 14. Constantes de complexation de La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+} avec les différents ligands polyazotés étudiés	83
Tableau 15. Comparaison des constantes de formation du complexe EuL^{3+} pour Tpy, TPTZ et Me-Btp dans l'eau et dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.)	85
Tableau 16. Comparaison des constantes de formation du complexe EuTPTZ avec la littérature	86
Tableau 17. Constantes de complexation de Am^{3+} avec les différents ligands polyazotés	89
Tableau 18. Constantes de protonation des ligands azotés et de complexation de Ln(III) et An(III)	91
Tableau 19. Comparaison des constantes de complexation de Eu^{3+} et Am^{3+} pour Tpy, TPTZ, Pyr_2Pym et Me-Btp.....	95
Tableau 20. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne du complexe de Eu(III) extrait par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH	126
Tableau 21. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne des complexes de Eu^{3+} extraits par le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH.....	131

Tableau 22. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne des complexes de Eu(III) extraits par Tpy / H α BrC ₁₀ dans le TPH	141
Tableau 23. Temps de vie et nombres d'hydratation en sphère interne de Eu(III) extrait par différents systèmes dans le TPH.....	154
Tableau 24. Sélectivité de complexation Am(III)/Eu(III) pour deux ligands polyazotés, en milieu chlorure MeOH/H ₂ O (76/24%vol.), 25°C	174
Tableau 25. Sélectivité d'extraction Am(III)/Eu(III) par deux systèmes synergiques dans le TPH	174

Introduction

I. Le retraitement du combustible nucléaire en France

Actuellement, en France, 80% de l'électricité est d'origine nucléaire. Elle est produite par 57 réacteurs à eau pressurisée, répartis sur 19 centrales nucléaires. L'essentiel des déchets nucléaires de haute activité est issu de l'irradiation dans ces réacteurs de pastilles d'oxyde d'uranium enrichi (UOX, Uranium OXide) et d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (MOX, Mixed OXide) [1]. Après passage dans un réacteur, un combustible à oxyde d'uranium enrichi (3,5% ^{235}U) présente la composition moyenne suivante, hors oxygène (taux de combustion de 33GWj/t, 3 ans de refroidissement) [2] :

- ↪ environ 96 % d'uranium résiduel,
- ↪ environ 1 % de plutonium,
- ↪ environ 3 % de produits de fission (lanthanides, césium, strontium, etc.),
- ↪ environ 0,1 % d'actinides dits mineurs (neptunium, américium, curium),
- ↪ environ 0,001 % de produits d'activation (carbone-14 et produits provenant des éléments de structure).

Une partie du combustible nucléaire utilisé est retraitée de manière à récupérer les éléments valorisables, à savoir l'uranium et le plutonium, grâce au procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction). Les éléments sont recyclés, pour produire de nouveaux combustibles UOX et MOX. Les quantités effectivement retraitées sont limitées de manière à pouvoir engager les quantités de plutonium séparées dans la production du combustible MOX [3]. Les solutions de produits de fission, de produits d'activation et d'actinides mineurs générées au cours du retraitement du combustible utilisé sont concentrées et conditionnées dans des matrices vitreuses, destinées à un éventuel stockage en site profond.

II. La loi du 30 décembre 1991

A la suite des oppositions rencontrées face à l'implantation d'un laboratoire souterrain de qualification, l'Assemblée Nationale et le Sénat ont voté la loi sur les déchets nucléaires du 30 décembre 1991, dite "Loi Bataille" (*Loi n° 91-1381*). Cette loi fixe un moratoire de quinze ans sur le devenir des déchets nucléaires, période pendant laquelle trois axes de recherche concernant la gestion des déchets de haute activité et à vie longue sont définis :

- ↪ la séparation des éléments les plus radiotoxiques en vue de leur transmutation,
- ↪ le stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes,
- ↪ le conditionnement et l'entreposage de longue durée en surface.

C'est dans le premier axe de cette loi que s'inscrit notre démarche, à savoir la faisabilité de la séparation, en vue de leur transmutation, des radionucléides à vie longue. Les radioéléments concernés (ceux dont la période radioactive est supérieure à 30 ans) sont nombreux dans un combustible utilisé (les quantités relatives présentes dans un oxyde d'uranium enrichi à 3,5 %, irradié à 33GWj/t, après 3 ans de refroidissement, sont indiquées entre parenthèses) [4] :

- ↪ les actinides mineurs (~ 1 kg/t d'uranium irradié) : neptunium, américium, curium,
- ↪ certains produits de fission (~ 2,5 kg/t) : sélénium, zirconium, technétium, palladium, étain, césium, iode, samarium,

- ↳ le carbone-14 ($\sim 0,1$ g/t),
- ↳ certains produits d'activation présents dans les éléments de structure, comme le nickel-59 et le nickel-63 (~ 10 g/t).

Cependant, comme l'illustre la Figure 1, si l'on sépare le plutonium du reste du combustible utilisé, la contribution la plus importante à la radiotoxicité intrinsèque des déchets nucléaires est apportée par les actinides mineurs.

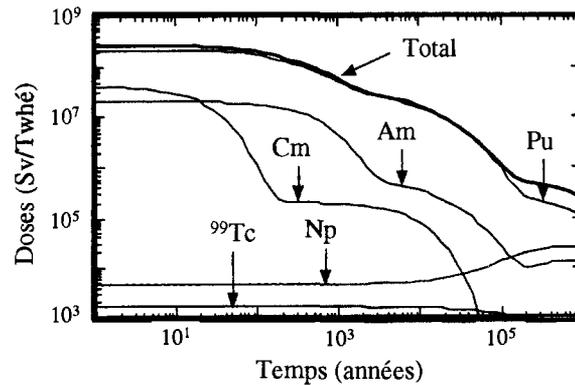


Figure 1. Inventaire radiotoxique (ingestion, doses exprimées en Sv/Twhé) d'un combustible UOX utilisé (REP 900, taux de combustion de 33GWj/t, combustible à oxyde d'uranium enrichi à 3,5%, inventaire réalisé trois ans après le déchargement du réacteur) [2]

III. La séparation des actinides mineurs

La production et la récupération des différents actinides, à des fins scientifiques, militaires (bombes et sous-marins nucléaires), énergétiques (réacteurs nucléaires) ou encore médicales (stimulateurs cardiaques), ont fait l'objet de très nombreuses recherches au sein de la communauté scientifique mondiale. Différents procédés, dont certains très efficaces, ont été mis en œuvre [5]. Ils reposent sur des techniques :

- ↳ pyrochimiques,
- ↳ de précipitation,
- ↳ d'extraction liquide-liquide,
- ↳ d'échange d'ions,
- ↳ d'extraction chromatographique.

Cependant, l'objectif qui sous-tend notre démarche est le retraitement des déchets nucléaires au niveau industriel. Il s'agit de réduire au minimum les coûts de retraitement et les volumes de déchets générés, ce qui implique la recherche d'un nouveau protocole de séparation des éléments radiotoxiques, en particulier les actinides mineurs.

Les objectifs en termes de performance de cette séparation se traduisent principalement par un rendement élevé de décontamination de l'effluent de haute activité et une pureté élevée des actinides séparés. L'extraction liquide-liquide, de part sa robustesse, la simplicité de sa mise en œuvre et sa capacité à être répétée en continu se présente comme la technique la mieux adaptée [6].

Le protocole actuellement proposé par le CEA pour séparer les actinides mineurs consisterait en premier lieu à exploiter les potentialités du procédé PUREX, pour isoler le neptunium. Les effluents générés par le procédé PUREX modifié, contenant de l'acide nitrique en concentration élevée, seraient traités en 3 étapes successives (Figure 2).

- L'étape 1 reposerait sur la mise en œuvre du procédé DIAMEX (EXtraction par les DIAMides), qui permettrait la co-extraction des actinides mineurs et des lanthanides au degré d'oxydation III à partir d'un milieu acide nitrique 4M.
- L'étape 2, désignée sous le nom de SANEX (Séparation des ActiNides par EXtraction), aurait pour but d'extraire sélectivement les actinides mineurs du mélange actinides mineurs(III)/lanthanides(III), à partir d'un milieu acide nitrique environ 0,5 mol/L à 1 mol/L. Le choix de cette approche vient de la faible quantité d'actinides(III) présente en solution, comparativement aux lanthanides(III) (environ 20 fois plus de Ln(III) que de An(III) en masse).
- L'étape 3 serait finalement réalisée par le procédé SESAME, qui consisterait à séparer l'américium et le curium, suite à l'oxydation électrochimique sélective de l'américium et à sa complexation par des hétéropolyanions lacunaires.

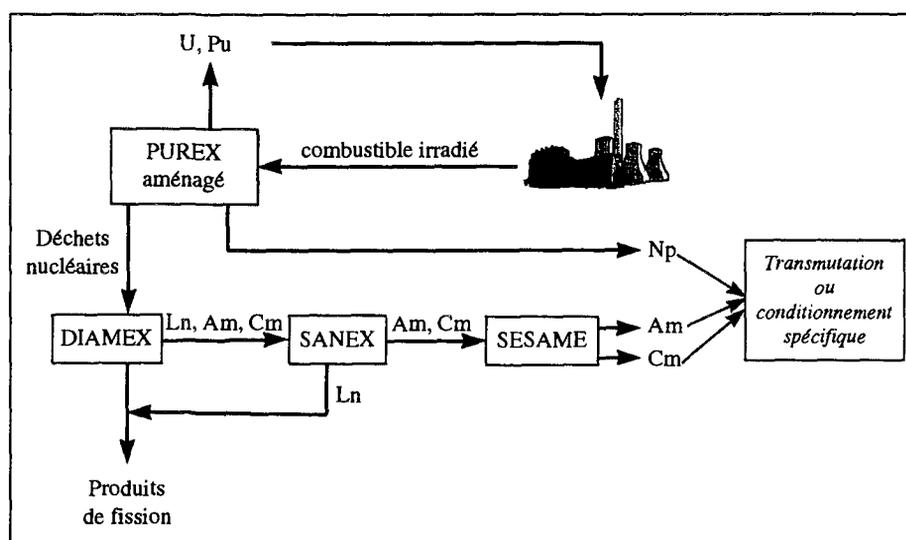


Figure 2. Schéma de principe de la séparation des actinides mineurs actuellement étudiée par le CEA

Les actinides(III) et les lanthanides(III) sont très semblables du point de vue de la plupart de leurs propriétés physico-chimiques. La conception d'un schéma d'extraction sélective des actinides mineurs est donc *a priori* délicate.

Les méthodes décrites dans la littérature pour séparer efficacement les actinides mineurs des lanthanides de degré d'oxydation 3 (étape 2 ci-dessus) sont basées essentiellement sur les différences d'énergie d'interaction entre des ligands donneurs mous et ces ions métalliques [7]. Ces ligands sont généralement combinés avec des extractants acides permettant d'exalter l'extraction en phase organique. Ces observations ont contribué au choix d'étudier au laboratoire des systèmes synergiques impliquant conjointement un ligand azoté, qui assure la sélectivité An(III)/Ln(III), et un échangeur cationique (acide carboxylique lipophile), qui permet l'extraction du complexe neutre formé avec le métal.

Différents systèmes synergiques, dont certains se sont avérés efficaces pour la séparation An(III) / Ln(III), ont été testés. Les hypothèses faites *a priori* sur leurs potentialités n'ont pas toujours été confirmées par l'expérience, ce qui s'explique par la complexité des mécanismes synergiques mis en jeu. Aussi, la compréhension de ces systèmes apparaît aujourd'hui indispensable, si l'on veut rationaliser la démarche suivie pour la définition d'un nouveau procédé de séparation des actinides mineurs et des lanthanides applicable à l'échelle industrielle.

IV. Les objectifs de ces travaux

L'objectif de cette thèse est d'apporter des éléments déterminants pour la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la séparation "actinides mineurs(III) / lanthanides(III)" à partir d'un milieu acide, par extraction liquide-liquide à l'aide de ligands polyazotés éventuellement en mélange synergique avec un acide carboxylique lipophile. En particulier, un accent important est mis sur l'étude de deux phénomènes essentiels du point de vue du ligand azoté :

- ↳ la compétition proton / ion métallique(III) (actinide ou lanthanide), puisque l'extraction doit s'effectuer à partir d'un milieu acide,
- ↳ la compétition lanthanide(III) / actinide(III), puisque l'extraction doit être sélective.

Ce mémoire s'articule en quatre parties, qui s'enchaînent suivant une complexité croissante du système étudié.

La première partie de cet ouvrage présentera un certain nombre d'*outils bibliographiques* concernant les cations, les ligands et les techniques mis en jeu, afin d'expliquer les orientations adoptées et la démarche suivie.

Les systèmes étudiés étant complexes (grand nombre d'acteurs, mécanismes mal connus), nous avons tout d'abord choisi de simplifier le problème. La deuxième partie sera donc consacrée à l'étude du *comportement en phase homogène de différents ligands polyazotés* analogues de la 2,2':6',2"-terpyridine vis à vis du proton, des lanthanides(III) et de l'américium(III).

Dans la troisième partie, l'étude de *l'extraction des ions Eu(III) et Am(III) par deux systèmes synergiques* sera abordée. L'étude réalisée en milieu dilué afin de minimiser les phénomènes secondaires dus aux fortes concentrations, en particulier les interactions entre les extractants, sera tout d'abord présentée. Ensuite, les systèmes seront étudiés en milieu concentré, dans le but de se rapprocher d'un système d'extraction réel.

Enfin, une *discussion* sera menée dans la quatrième partie, sur "l'éclairage" que peut apporter l'étude en milieu homogène sur les mécanismes d'extraction des ions M(III) en milieu hétérogène, et sur les rôles joués par les "différents acteurs" du système.

Première Partie.
Outils bibliographiques

Cette première partie propose un certain nombre d'outils bibliographiques théoriques et expérimentaux, permettant de justifier et de mieux appréhender la démarche adoptée au cours de ces travaux.

Le cadre de ses études étant la séparation des actinides mineurs et des lanthanides au degré d'oxydation +III, un rappel de leurs principales propriétés physico-chimiques sera tout d'abord présenté. Leur interaction avec différents types de ligands sera ensuite abordée, en particulier par l'intermédiaire du principe "Hard and Soft Acid and Base" (HSAB). Ceci nous conduira, avec pour objectif la complexation sélective des actinides(III), au choix des ligands azotés polydentates, dont les principales propriétés seront étudiées dans le troisième paragraphe. Enfin, l'extraction liquide-liquide, technique choisie pour réaliser la séparation des actinides à l'aide des ligands polyazotés, sera détaillée du point de vue des phénomènes chimiques pouvant être mis en jeu, et particulièrement du synergisme.

Chapitre 1. Principales propriétés des lanthanides et des actinides

Les actinides et les lanthanides sont deux séries d'éléments occupant une place particulière au sein de la classification périodique. Ils possèdent des propriétés physico-chimiques très proches, tant au niveau électronique que du point de vue de leur comportement en solution [8]. Ce premier chapitre a pour but de rappeler les principales propriétés des ions actinide(III) et lanthanide(III), afin de déceler les différences existant entre les deux séries d'éléments, différences pouvant éventuellement être exploitées en vue de leur séparation.

I. Configuration électronique

La connaissance de la structure électronique d'un élément et de ses formes ioniques est fondamentale pour la compréhension de ses propriétés chimiques et physiques. Les lanthanides et les actinides, communément appelés "éléments f", se caractérisent par le remplissage des couches 4f et 5f respectivement.

I.1. Structure électronique

Lanthanides				Actinides			
Symbole	Numéro atomique	Atome gazeux	$M^{3+}(g)$	Symbole	Numéro atomique	Atome gazeux	$M^{3+}(g)$
La	57	{Xe}5d ¹ 6s ²	{Xe}	Ac	89	{Rn}6d ¹ 7s ²	{Rn}
Ce	58	{Xe}4f ¹ 5d ¹ 6s ²	{Xe}4f ¹	Th	90	{Rn}6d ² 7s ²	{Rn}5f ¹
Pr	59	{Xe}4f ³ 6s ²	{Xe}4f ²	Pa	91	{Rn}5f ² 6d ¹ 7s ²	{Rn}5f ²
Nd	60	{Xe}4f ⁴ 6s ²	{Xe}4f ³	U	92	{Rn}5f ³ 6d ¹ 7s ²	{Rn}5f ³
Pm	61	{Xe}4f ⁵ 6s ²	{Xe}4f ⁴	Np	93	{Rn}5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	{Rn}5f ⁴
Sm	62	{Xe}4f ⁶ 6s ²	{Xe}4f ⁵	Pu	94	{Rn}5f ⁶ 7s ²	{Rn}5f ⁵
Eu	63	{Xe}4f ⁷ 6s ²	{Xe}4f ⁶	Am	95	{Rn}5f ⁷ 7s ²	{Rn}5f ⁶
Gd	64	{Xe}4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	{Xe}4f ⁷	Cm	96	{Rn}5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	{Rn}5f ⁷
Tb	65	{Xe}4f ⁹ 6s ²	{Xe}4f ⁸	Bk	97	{Rn}5f ⁹ 7s ²	{Rn}5f ⁸
Dy	66	{Xe}4f ¹⁰ 6s ²	{Xe}4f ⁹	Cf	98	{Rn}5f ¹⁰ 7s ²	{Rn}5f ⁹
Ho	67	{Xe}4f ¹¹ 6s ²	{Xe}4f ¹⁰	Es	99	{Rn}5f ¹¹ 7s ²	{Rn}5f ¹⁰
Er	68	{Xe}4f ¹² 6s ²	{Xe}4f ¹¹	Fm	100	{Rn}5f ¹² 7s ²	{{Rn}5f ¹¹ }
Tm	69	{Xe}4f ¹³ 6s ²	{Xe}4f ¹²	Md	101	{{Rn}5f ¹³ 7s ² }	{{Rn}5f ¹² }
Yb	70	{Xe}4f ¹⁴ 6s ²	{Xe}4f ¹³	No	102	{{Rn}5f ¹⁴ 7s ² }	{{Rn}5f ¹³ }
Lu	71	{Xe}4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	{Xe}4f ¹⁴	Lr	103	{{Rn}5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² }	{{Rn}5f ¹⁴ }
						ou {{Rn}5f ¹⁴ 7s ² 7p ¹ }	

Tableau 1. Configuration électronique des atomes et des ions des séries f à l'état fondamental
Les parenthèses indiquent les configurations prévues.

Les éléments lanthane ($Z = 57$) et actinium ($Z = 89$) occupent des positions analogues dans la table périodique, en tant que premiers éléments des séries lanthanide et actinide [8].

Le Tableau 1 présente la structure électronique à l'état fondamental des atomes et des ions M(III) isolés à l'état gazeux. Le remplissage des couches 4f et 5f se fait régulièrement, même si certains éléments, en début et en milieu de série, sont davantage stabilisés dans des configurations dans lesquelles les couches 5d et 6d se remplissent.

I.2. Localisation électronique

Les orbitales 4f dans la série des lanthanides sont des orbitales internes et les électrons les occupant ne participent pas directement à la liaison chimique [9]. Dans le début de la série des actinides, les orbitales 5f sont plus étendues, comme on peut le voir sur la Figure 3 dans le cas de Nd^{3+} et U^{3+} . Les électrons 5f étant moins liés au noyau, ils sont plus sensibles à leur environnement chimique, ce qui confère aux actinides une chimie plus riche que celle des lanthanides.

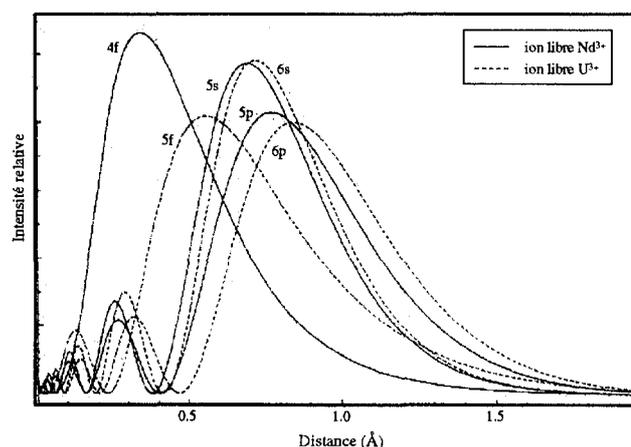


Figure 3. Fonctions d'onde des orbitales 4f, 5s et 5p de Nd^{3+} et des orbitales 5f, 6s et 6p de U^{3+}

Pour les actinides légers, les orbitales 5f sont donc très proches des orbitales 6d. Il y a hybridation des deux orbitales, leurs niveaux d'énergie étant relativement proches. Lorsque le numéro atomique augmente, les orbitales 5f deviennent de plus en plus localisées et progressivement plus basses en énergie, relativement aux orbitales 6d, ce qui confère aux actinides lourds des propriétés plus proches de celles des lanthanides.

I.3. Degré d'oxydation

Les électrons 4f des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable est homogène pour toute la série, il s'agit du degré +III. En revanche, dans le cas des actinides la situation est plus complexe puisque leurs états d'oxydation s'échelonnent de +II à +VII, phénomène qui peut être attribué aux énergies proches des niveaux électroniques 5f, 6d et 7s (cf. Tableau 2).

L'état d'oxydation trois caractéristique des lanthanides n'apparaît pas pour des solutions aqueuses de thorium et de protactinium, et ne devient l'état le plus stable des

actinides en solution aqueuse qu'à partir de l'américium, ce qui confère aux transplutoniens un comportement proche de celui des lanthanides.

Les ions de degré d'oxydation +III ont une configuration $4f^n$ pour les lanthanides et $5f^n$ pour les actinides. Le Tableau 1 montre que le passage de l'atome Ln (An) à l'ion Ln^{3+} (An^{3+}) s'accompagne par la perte de deux électrons $6s$ ($7s$) externes et d'un électron $4f$ ($5f$), ou $5d$ ($6d$).

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)								

Tableau 2. Etats d'oxydation des lanthanides et des actinides
Les chiffres en gras indiquent les états les plus stables.
Les parenthèses indiquent un état solide unique ou mal caractérisé.

II. Propriétés spectroscopiques

La caractéristique des éléments f est que les électrons $4f$ pour les lanthanides et $5f$ pour les actinides sont optiquement actifs, bien qu'étant des électrons de cœur. Toutefois, les propriétés spectroscopiques des actinides sont très différentes de celles des lanthanides.

II.1. Niveaux d'énergie

La principale différence entre les ions lanthanide(III) et actinide(III) découle de l'extension radiale beaucoup plus grande des orbitales atomiques $5f$. Ainsi, la répulsion inter-électronique est plus faible pour les électrons $5f$ que pour les électrons $4f$. Les niveaux d'énergie des actinides sont plus proches les uns des autres et l'étendue de la gamme d'énergies de la configuration $5f$ des actinides (environ $130\,000\text{ cm}^{-1}$ pour Am^{3+}) est plus réduite que celle de la configuration $4f$ des lanthanides (environ $180\,000\text{ cm}^{-1}$ pour Eu^{3+}) [10].

L'interprétation complète des spectres optiques des ions Ln(III) et An(III) dans un cristal de $LaCl_3$ menée par Carnall *et al.*[11] a permis d'indexer l'ensemble des niveaux d'énergie et d'établir ainsi le diagramme énergétique associée à ces ions. Le diagramme énergétique de l'ion Eu^{3+} ($4f^6$) et celui de son ion homologue Am^{3+} ($5f^6$) sont présentés sur la Figure 4.

Le terme fondamental est constitué de sept niveaux 7F_J , J variant de 0 à 6, avec 7F_0 comme niveau fondamental. On remarque que les états du multiplet fondamental 7F_J sont beaucoup plus éclatés pour Am^{3+} ($12\,000\text{ cm}^{-1}$) que pour Eu^{3+} ($5\,000\text{ cm}^{-1}$).

La plus grande extension spatiale des orbitales atomiques $5f$ comparativement aux orbitales atomiques $4f$ conduit à une interaction plus forte des ions actinide(III) avec des ligands. Ainsi, l'effet de l'environnement cristallin sur la structure électronique de l'ion libre est beaucoup plus faible sur les lanthanides que sur les actinides.

En outre, le couplage spin-orbite des éléments 5f est deux fois plus intense que celui des lanthanides, entraînant alors un mélange des fonctions d'onde de même nombre quantique J . La Figure 4 traduit ce phénomène, puisque le niveau 5D_0 se mêle aux niveaux 7F_J de l'ion Am(III).

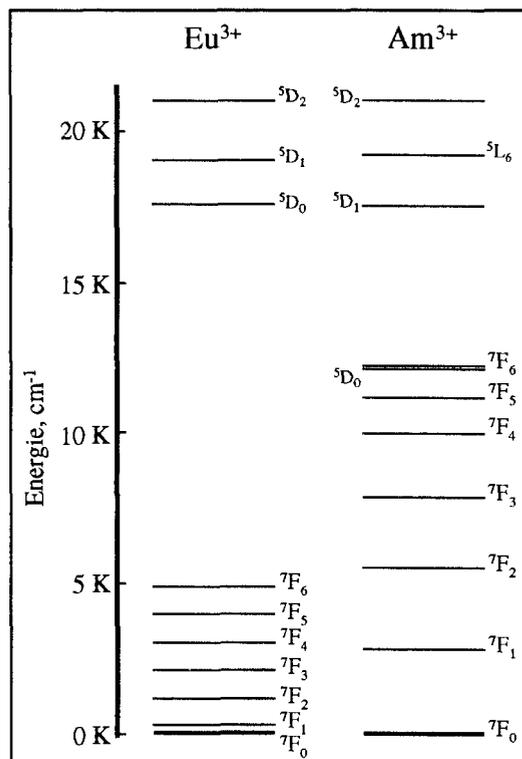


Figure 4. Diagramme partiel des niveaux d'énergie des ions Eu^{3+} et Am^{3+} dans un cristal de LaCl_3 [11]

II.2. Absorption

Lorsqu'une espèce chimique est soumise à un flux lumineux, des photons sont absorbés, amenant des électrons du niveau fondamental à un niveau d'énergie plus élevée. Les spectres d'absorption des ions lanthanide et actinide résultent de trois types de transitions électroniques [8] :

- ↳ les transitions $f-f$, qui ont lieu entre niveaux d'une même configuration f^n ,
- ↳ les transitions $f-d$, qui ont lieu entre niveaux d'énergie d'une configuration f^n et d'une configuration $f^{n-1}d$
- ↳ les transferts de charge entre le ligand et le métal.

Les raies d'absorption correspondant aux transitions intra-configurationnelles $f-f$ sont fines. En principe interdites par les règles de sélection de la mécanique quantique, elles apparaissent néanmoins car la symétrie de l'ion métallique est abaissée par les effets de champ cristallin, et ce de manière plus importante pour les actinides que pour les lanthanides. En effet, les bandes d'absorption $5f \rightarrow 5f$ des ions actinide sont en général dix à cent fois plus intenses que celles des ions lanthanide de même nombre d'électrons f .

Les transitions inter-configurationnelles $f-d$ et les transitions de transfert de charge permises donnent lieu à des bandes d'absorption plus larges et plus intenses, dans la région allant du proche ultra-violet au visible.

II.3. Fluorescence

L'absorption de photons est généralement suivie d'une conversion interne ramenant la molécule au plus bas niveau vibrationnel de l'état excité, car les états excités sont souvent très rapprochés (cf. Figure 5).

Pour passer du plus bas niveau vibrationnel du premier état excité à l'un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental, certaines molécules ont la possibilité d'émettre un photon. Cette transition radiative porte le nom d'*émission de fluorescence*. Le retour au plus bas niveau vibrationnel s'effectue ensuite par relaxation vibrationnelle [12].

L'énergie du rayonnement de fluorescence est normalement inférieure ou égale à l'énergie incidente. Par conséquent, les longueurs d'onde de fluorescence observées sont supérieures aux longueurs d'onde d'absorption.

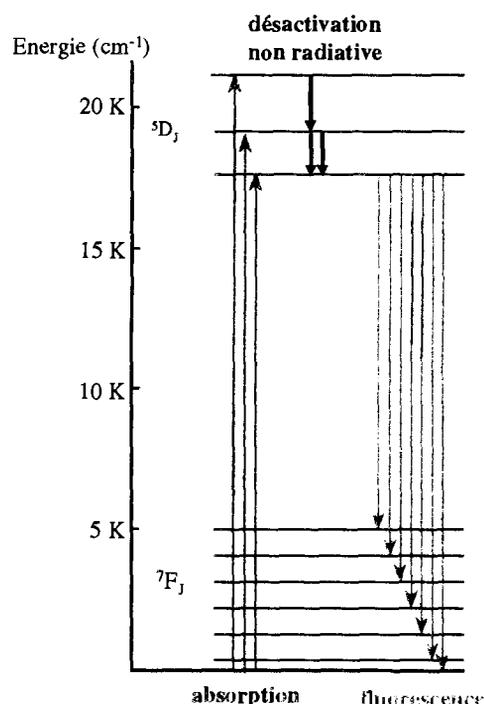


Figure 5. Diagramme énergétique représentant les phénomènes d'absorption et de fluorescence dans le cas de Eu^{3+}

L'intensité de la fluorescence décroît de manière exponentielle dès que l'excitation cesse. Elle décroît selon la loi définie par l'Equation 1. Chaque espèce fluorescente présente en solution possède un temps de vie de fluorescence τ_i .

$$I_t = \sum_i I_0^i \cdot e^{-t/\tau_i} \quad \text{Equation 1}$$

Certains ions lanthanide et actinide, possédant une différence d'énergie suffisante entre leur plus bas niveau excité et leur niveau fondamental, sont fluorescents. C'est le cas des ions Eu(III) et Am(III) .

L'ion Eu^{3+} possède un niveau émetteur d'une fluorescence intense, car l'écart énergétique entre le premier état excité (${}^5\text{D}_0$) et le dernier niveau de l'état fondamental (${}^7\text{F}_6$) est grand comparé à leur énergie de vibration (cf. Figure 5). Cependant, la Figure 4 montre que la différence d'énergie entre le premier état excité et le dernier niveau (${}^7\text{F}_3$) est beaucoup plus faible pour l'ion Am^{3+} . On s'attend donc à ce que la probabilité de désexcitation non radiative soit beaucoup plus importante pour Am^{3+} que pour Eu^{3+} .

Par ailleurs, on remarque que le niveau ${}^5\text{D}_0$ (qui est le niveau émetteur dans le cas de l'ion Eu^{3+}) se mélange avec le niveau ${}^7\text{F}_6$ pour l' Am(III) . Il en découle que les niveaux principaux émetteurs de l'ion Am^{3+} sont les niveaux ${}^5\text{D}_1$ et ${}^5\text{L}_6$ [13].

De plus, l'ion Eu(III) est particulièrement intéressant en spectroscopie optique du fait de son niveau fondamental (${}^7\text{F}_0$). En effet la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (permise pour les groupes de symétrie C_s , C_n et C_{nv}) est unique quelle que soit la symétrie adoptée par l'ion Eu^{3+} . Ainsi,

l'analyse détaillée de cette transition permet de connaître le nombre d'espèces présentes dans le système étudié.

L'intensité de certaines raies d'émission est particulièrement sensible au champ de ligand. Ces transitions sont appelées hypersensibles et donnent des informations importantes sur la complexation de l'ion. Par exemple, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} est hypersensible [12].

III. Propriétés ioniques

III.1. Nombre de coordination

Les nombres de coordination des ions lanthanide et actinide observés dans des composés solides varient entre 3 et 12, selon le degré d'oxydation et les ligands impliqués [14]. Les structures 8 et 9-coordinées sont les plus courantes pour les complexes en solutions aqueuses, et semblent également l'être dans les solvants non aqueux.

III.2. Rayon ionique

Nombre d'électrons 4f ou 5f	Lanthanides		Actinides	
	Ion M^{3+}	Rayon (Å)	Ion M^{3+}	Rayon (Å)
0	La^{3+}	1,032	Ac^{3+}	1,120
1	Ce^{3+}	1,010	Th^{3+}	1,080
2	Pr^{3+}	0,990	Pa^{3+}	1,050
3	Nd^{3+}	0,983	U^{3+}	1,028
4	Pm^{3+}	0,970	Np^{3+}	1,011
5	Sm^{3+}	0,958	Pu^{3+}	0,995
6	Eu^{3+}	0,947	Am^{3+}	0,980
7	Gd^{3+}	0,938	Cm^{3+}	0,970
8	Tb^{3+}	0,923	Bk^{3+}	0,955
9	Dy^{3+}	0,912	Cf^{3+}	0,945
10	Ho^{3+}	0,901	Es^{3+}	0,934
11	Er^{3+}	0,890	Fm^{3+}	0,922
12	Tm^{3+}	0,880	Md^{3+}	0,912
13	Yb^{3+}	0,868	No^{3+}	0,902
14	Lu^{3+}	0,861	Lr^{3+}	0,896

Tableau 3. Rayon ionique des ions Ln^{3+} et An^{3+} (NC = 6) [8]

Comme le montrent les valeurs du Tableau 3, les rayons ioniques des deux séries d'éléments sont similaires, et varient entre à 0,8 Å et 1,1 Å, pour un nombre de coordination de 6. La taille des ions n'est donc pas un moyen de discrimination des deux séries.

Il existe une contraction régulière du rayon ionique le long des séries 4f et 5f lorsque le numéro atomique augmente. Cette variation résulte essentiellement de l'accroissement de la charge positive sur le noyau depuis le lanthane jusqu'au lutétium d'une part, et depuis l'actinium jusqu'au lawrencium d'autre part.

En solution aqueuse, le rayon des cations hydratés est plus délicat à déterminer. Les rayons hydratés des lanthanides(III) sont compris entre 4,5 Å et 4,7 Å, alors que ceux des actinides(III) varient entre 4,6 Å et 5,0 Å [15, 16]. La discrimination des deux séries d'éléments basée sur la taille des ions n'est donc également pas possible en phase aqueuse.

IV. Hydratation

Tous les cations métalliques en solution aqueuse interagissent fortement avec les molécules d'eau. Plus le cation est chargé, plus l'interaction avec ce solvant est importante.

La première sphère d'hydratation, ou sphère interne, d'un ion métallique est constituée des molécules d'eau qui lui sont directement liées. Le nombre de molécules d'eau dans cette zone, $N(\text{H}_2\text{O})$, est le nombre d'hydratation primaire (cf. Figure 6). Une seconde sphère plus étendue, appelée sphère externe, peut être définie, dans laquelle les molécules d'eau sont fortement influencées par la densité de charge du cation. Le nombre de molécules d'eau dans cette zone, désigné par $H(\text{H}_2\text{O})$, dépend fortement de la densité de charge du cation. Le nombre total de molécules d'eau d'hydratation correspond à $N+H$ [15].

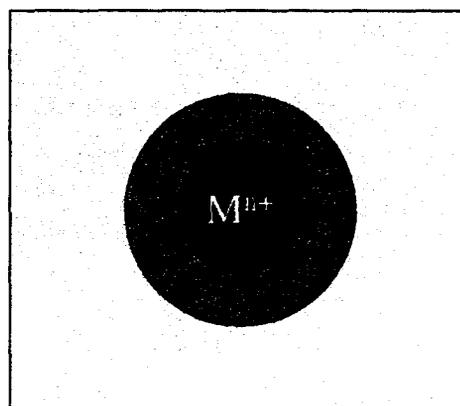


Figure 6. Schéma représentant les sphères d'hydratation d'un cation métallique

□ eau non liée ● sphère externe ● sphère interne

IV.1. Application de la SLRT à la détermination du nombre d'hydratation en première sphère $N(\text{H}_2\text{O})$

La détermination du nombre d'hydratation $N(\text{H}_2\text{O})$ en première sphère fait l'objet de nombreuses recherches et de nombreux débats. En effet, les valeurs obtenues dépendent non seulement de la méthode utilisée (rayons X, diffraction de neutrons, RMN, électrophorèse, diffusion, etc.), mais également de la concentration de la solution, de la nature des contre-ions, ou encore de l'activité de l'eau [15].

La Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps (SLRT) est une des méthodes de détermination du nombre de molécules d'eau en sphère interne des ions lanthanide et actinide. Elle repose sur l'analyse des déclins de fluorescence des ions. Elle a été proposée pour la première fois par Horrocks *et al.* sur des solides hydratés [17].

Après excitation laser, l'ion peut se désexciter par différentes voies de relaxation (cf. Figure 5) :

- ↳ processus radiatifs de probabilité W_r (s^{-1}), correspondant à la probabilité d'émettre des photons. W_r est une constante pour un système donné.
- ↳ processus non radiatifs de probabilité W_{nr} , correspondant à la dissipation de l'énergie de désexcitation sans émission de photon.

Dans ces conditions, le temps de vie expérimental τ_{exp} d'un niveau émetteur est donné par la relation :

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = W_r + W_{\text{nr}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}} \quad \text{Equation 2}$$

où τ_r et τ_{nr} sont les temps de vie radiatif et non-radiatif.

Plusieurs auteurs [18] [17, 19] ont donné une représentation schématique des différentes voies de désexcitation dans le cas de l'ion Eu^{3+} (cf. Figure 7).

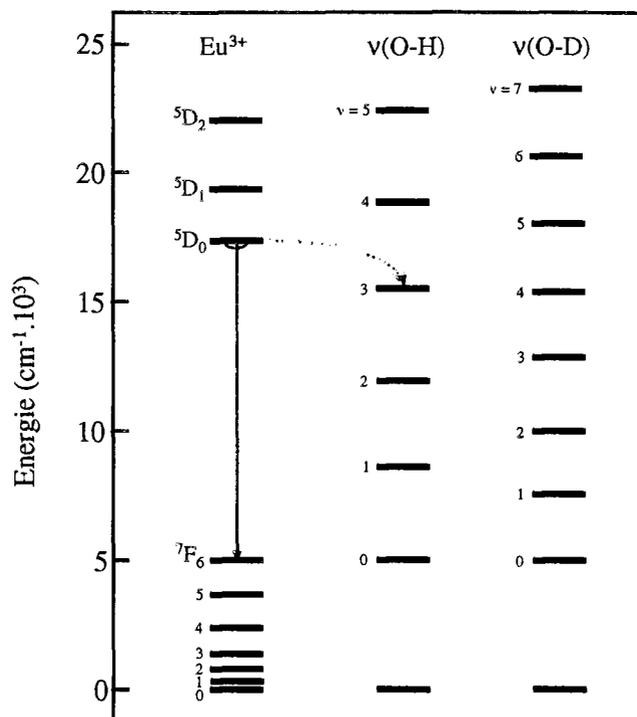


Figure 7. Diagramme énergétique de l'ion Eu^{3+} et niveaux d'énergie vibrationnelle des oscillateurs O-H et O-D. Les flèches rouge et verte indiquent les désexcitations radiative et non radiative

Horrocks [17] pose les hypothèses suivantes :

- ① le temps de vie radiatif τ_r d'un ion donné est constant quel que soit le ligand,
- ② la principale voie de désexcitation non radiative est due essentiellement à la vibration des liaisons O-H des molécules d'eau directement coordonnées au métal,
- ③ la probabilité de désexcitation non radiative est directement proportionnelle au nombre d'oscillateurs O-H, donc au nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination,
- ④ dans le cas d'une solution deutérée, les processus de désexcitation non radiatifs sont très faibles, puisque l'énergie de vibration d'un oscillateur O-D est plus faible que celle d'un oscillateur O-H. Ainsi, la valeur du temps de vie radiatif du niveau émetteur est proche du temps de vie expérimental mesuré en milieu D_2O .

En effet, comme on peut le voir sur la Figure 7, l'ion Eu^{3+} peut, pour se désexciter, émettre un photon d'énergie $12\,200\text{ cm}^{-1}$ (voie radiative).

La probabilité de désexcitation non radiative étant proportionnelle à l'énergie des modes de vibration, le couplage à un oscillateur O-H ($\nu_{\text{sym}} = 3\,700\text{ cm}^{-1}$) fournit à l'ion Eu^{3+} un mécanisme efficace de transfert d'énergie [19]. Il y a alors diminution plus rapide de l'intensité de luminescence et par conséquent diminution du temps de vie.

En revanche, si l'ion est entouré d'oscillateurs O-D, la probabilité de désexcitation non radiative diminue sévèrement au profit de l'émission d'un photon, car l'énergie de vibration d'un oscillateur O-D est beaucoup trop faible ($\nu_{\text{sym}} = 2\,600\text{ cm}^{-1}$). L'intensité de fluorescence de l'ion est alors élevée et le temps de vie du niveau émetteur long.

Les hypothèses précédentes mènent à l'Equation 3:

$$W_{\text{nr}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{ligand}} \approx \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot W_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Equation 3}$$

où $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ est la fraction molaire d'eau légère dans des mélanges $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$.

La probabilité de désexcitation radiative est donnée par :

$$W_{\text{r}} \approx W_{\text{D}_2\text{O}} \approx \text{constante} \quad \text{Equation 4}$$

L'Equation 2 devient ainsi :

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} \approx W_{\text{D}_2\text{O}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot W_{\text{H}_2\text{O}} \approx \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot W_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Equation 5}$$

Horrocks montre ainsi que la probabilité de désexcitation d'un ion fluorescent est proportionnelle au nombre de molécules d'eau dans un solide hydraté.

Cette méthode appliquée aux solutions permet de déterminer, à partir des temps de vie du niveau émetteur dans H_2O et dans D_2O , le nombre d'hydratation en sphère interne d'un cation fluorescent, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau qui se trouvent dans sa première sphère de coordination [19].

IV.2. Nombre d'hydratation

Les lanthanides et les actinides ont un nombre d'hydratation en sphère interne important (N compris entre 8 et 9) et qui diminue avec le numéro atomique (cf. Tableau 4).

Lanthanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	9,1		9,2	8,5		8,5	8,3		8,2	7,4		8,2	8,1	7,9	8,0
				à 9,0		à 8,8					à 8,0				
Actinides	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
				(9,0)	(9,0)	(9,0)	9,0	9,0	(8,8)	8,5	(8,1)	(8,0)	(8,0)	(8,0)	(8,0)

Tableau 4. Nombre d'hydratation en sphère interne des lanthanides et des actinides au degré d'oxydation III. Les parenthèses indiquent des valeurs estimées [15, 16]

Lorsque le rayon ionique diminue, la distance métal-oxygène est réduite, donc le nombre de molécules d'eau directement coordonnées à l'ion diminue. Le nombre d'hydratation d'un ion actinide est généralement plus grand que celui d'un ion lanthanide de même rayon ionique.

IV.3. Energie d'hydratation

Les ions actinide(III) et lanthanide(III) sont fortement stabilisés par hydratation suivant la réaction :



L'énergie dégagée par cette réaction est de l'ordre de $3\,500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [15, 20], et augmente dans une série avec le numéro atomique de l'ion considéré (Figure 8). Les valeurs de l'énergie d'hydratation des lanthanides et des actinides de degré d'oxydation +III sont comparables.

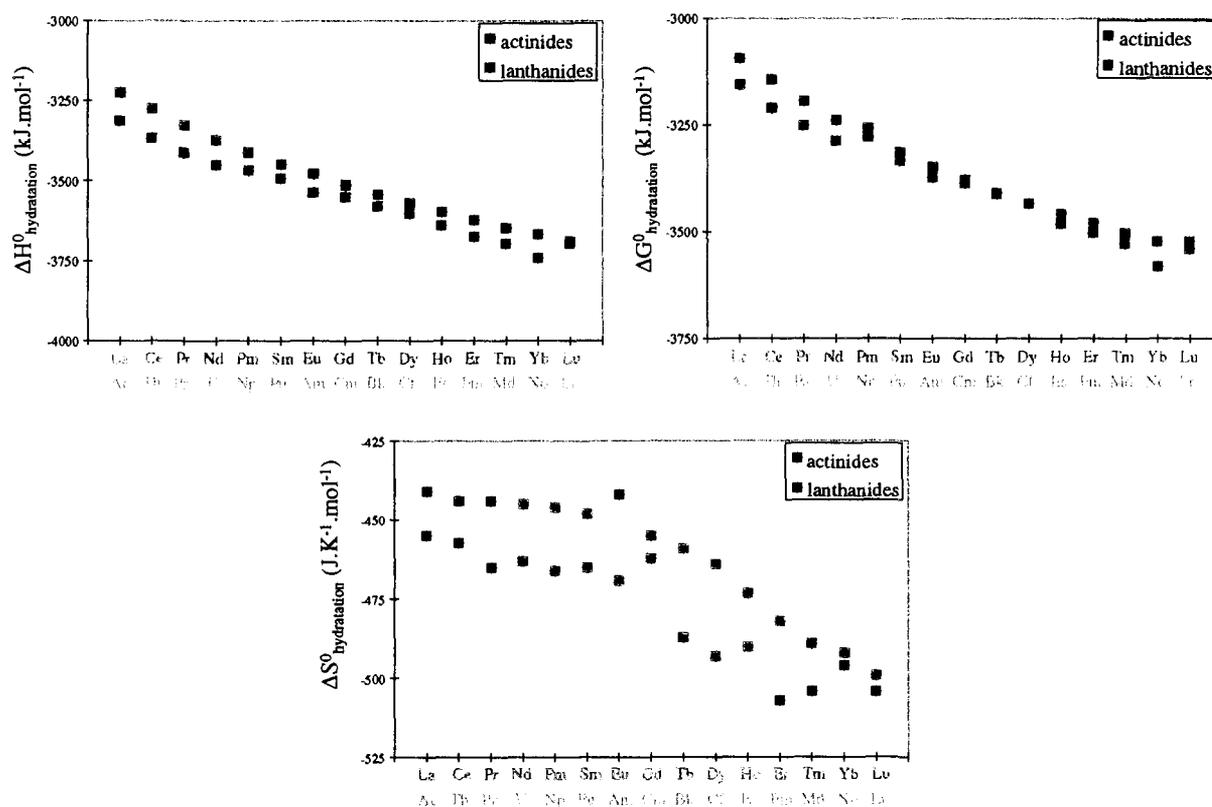


Figure 8. Enthalpie molaire standard d'hydratation, énergie libre molaire standard d'hydratation et entropie molaire standard d'hydratation des ions lanthanide(III) et actinide(III)

Chapitre 2. Interactions métal - ligand

Après avoir comparé les principales propriétés physico-chimiques des ions lanthanide et actinide, nous allons nous intéresser aux interactions entre ces cations métalliques et différents ligands en solution. Ce paramètre est essentiel pour la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours d'une séparation sélective par extraction liquide-liquide.

La capacité des ions à interagir ou à former des liaisons de coordination avec d'autres ions ou avec des ligands dépend de la disponibilité de leurs électrons de valence et d'orbitales moléculaires vides [20]. Cette caractéristique, plus importante que tout effet électrostatique dû à des interactions ion-ion, ion-dipôle et ion-multipôle (principalement gouvernées par la charge et la taille des ions) peut être décrite grâce aux paramètres de dureté / mollesse et aux paramètres d'acidité / basicité de Lewis des espèces.

I. Le principe HSAB

Le concept de dureté chimique a été défini par Pearson en 1963 [21], en relation avec une étude de la réaction générale acide – base de Lewis :



où A est un acide de Lewis, ou accepteur d'électrons, et B est une base, ou donneur d'électrons. En 1963, Pearson classe les acides et les bases en deux catégories selon leur polarisabilité :

↳ les acides durs et les bases dures, qui sont difficilement polarisables,

↳ les acides mous et les bases molles, qui sont facilement polarisables.

Il postule alors la préférence qu'ont les acides de Lewis à former des liaisons de coordination avec des ligands de même nature, c'est le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) : "*les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles*".

Les interactions acide dur – base dure sont de nature principalement ioniques et les interactions acide mou – base molle sont de nature principalement covalentes.

Tout constituant d'un système chimique (atome, molécule, ion, radical) est caractérisé par son potentiel chimique électronique μ et sa dureté absolue η , qui peuvent être reliés au potentiel d'ionisation I et à l'affinité électronique A [22, 23] selon :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_v = -\frac{(I + A)}{2} = -\chi \quad \text{Equation 6}$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_v = \frac{(I - A)}{2} = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Equation 7}$$

où n est le nombre d'électrons et v le potentiel généré par les noyaux, augmenté de tout autre potentiel externe. χ est l'électronégativité absolue et σ la mollesse.

D'après le théorème de Koopmans [24], les énergies des orbitales frontières d'un système sont directement corrélées à son potentiel d'ionisation et à son affinité électronique :

$$-\varepsilon_{\text{HOMO}} = I \quad \text{et} \quad -\varepsilon_{\text{LUMO}} = A \quad \text{Equation 8}$$

La Figure 9 permet de représenter la dureté chimique d'un système : la différence d'énergie entre HOMO et LUMO est grande pour les molécules dures, elle est faible pour les molécules molles.

Lorsque deux systèmes interagissent, le système de plus faible électronégativité fournit des électrons à l'autre, jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'équilibrent. La différence d'électronégativité conduit le transfert d'électrons et la somme des paramètres de dureté agit comme une résistance. En effet, la quantité d'électrons transférés est donnée par l'équation :

$$\Delta N = \frac{(\chi_1 - \chi_2)}{2(\eta_1 + \eta_2)} \quad \text{Equation 9}$$

La Figure 9 donne les diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires de trois molécules. A est une molécule dure, ce qui limite le transfert d'électron, tandis que B et C sont des molécules molles, B étant plus molle que C. La direction du flux spontané d'électron sera donc depuis A vers B, et depuis B ou A vers C.

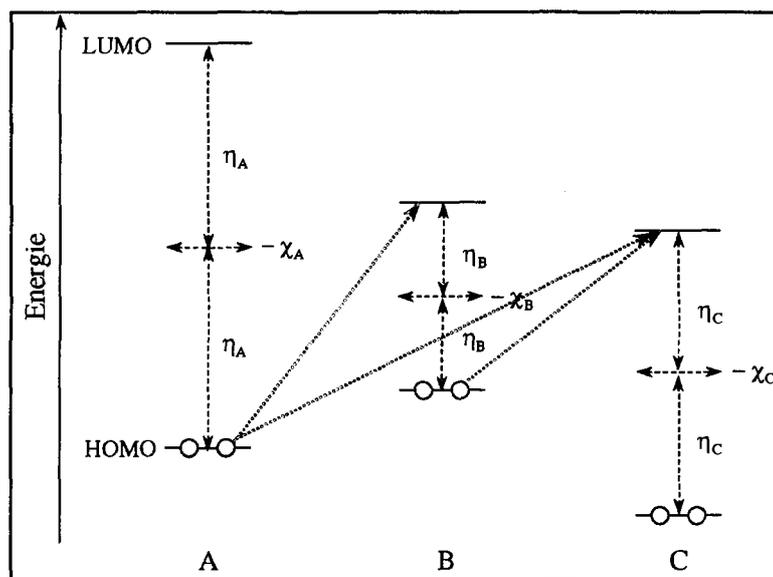


Figure 9. Diagrammes d'énergie des orbitales de trois molécules (A, B, C) indiquant leur électronégativité χ et leur dureté η , les flèches rouges symbolisent les flux spontanés d'électrons
HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital ; LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

II. Cas des ions lanthanide et actinide

Les cations lanthanide et actinide de degré d'oxydation III possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables. Ils sont donc considérés comme des acides durs [20]. Ils interagissent préférentiellement avec des bases dures, comme les ions fluorure ou les molécules oxygénées, pour former des liaisons à caractère ionique. Par conséquent, la stabilité de ce type de complexes dépend essentiellement de la taille des cations. Comme le rayon ne permet pas de distinguer les deux séries (cf. Chapitre 1), ces ligands ne sont pas ou très peu sélectifs des actinides ou des lanthanides.

Cependant, les actinides sont un peu moins durs que les lanthanides : la polarisabilité des électrons 5f est plus élevée que celle des 4f, car ils sont moins protégés de l'environnement par les électrons de valence.

Par conséquent, l'interaction avec des atomes donneurs plus mous, comme l'azote, ou davantage le soufre, sera certes moins forte qu'avec des donneurs durs, mais la différence de comportement des deux séries, bien que ténue, permettra leur discrimination. La plus grande extension spatiale des orbitales 5f et leur interaction plus importante avec le champ des ions ou des atomes voisins peut expliquer cette différence entre les deux séries, les liaisons An-ligand impliquant les orbitales 6d et/ou 7s des cations actinide. De nombreuses évidences expérimentales de l'augmentation du caractère covalent dans la liaison atome mou-actinide sont décrites dans la littérature :

- ↳ stabilité plus grande des complexes d'actinides avec des acides polyaminocarboxyliques [25] ou d'autres ligands azotés [26] comparativement aux complexes de lanthanides homologues,
- ↳ séparation des actinides(III) et des lanthanides(III) par élution sur une résine échangeuse de cations avec de l'acide chlorhydrique concentré, mais pas avec de l'acide perchlorique concentré (Cl^- est une base plus molle que ClO_4^-) [27],
- ↳ différences de déplacements chimiques Mössbauer des cristaux d'iodures de lanthanides et d'actinides de degré d'oxydation trois [25],
- ↳ différences entre les coefficients de distribution des ions Ln^{3+} et An^{3+} après extraction synergique avec un ligand mou [28-30]

III. Compétition ligand dur / ligand mou en solvant aqueux

Les ions lanthanide et actinide se comportant comme des acides durs, ils sont très hydratés en solvant aqueux, $N(\text{H}_2\text{O}) \sim 8-9$ (cf. Chapitre 1), puisque l'eau est une base dure. Les sites donneurs des bases molles peuvent donc difficilement déplacer l'eau. Deux facteurs permettent cependant de favoriser l'interaction des bases molles avec les ions lanthanide(III) ou actinide(III) :

↳ La préorganisation des atomes donneurs mous sur le ligand. Un ligand donneur mou polydentate formera des complexes plus stables qu'un ligand mou monodentate, car l'effet chélate se manifeste par une diminution de l'entropie lors de la formation du complexe [31]. En effet, lorsque le premier atome donneur se lie à l'ion métallique, les autres atomes donneurs ont une liberté de mouvement restreinte autour de l'ion, ce qui diminue sensiblement leur entropie, comparativement à un nombre équivalent de ligands monodentates. De plus, l'effet sur le déplacement de l'eau devient beaucoup plus important, puisqu'un ligand polydentate requiert plusieurs sites de coordination autour du métal dans le complexe formé. Ainsi,

l'orthophénantroline [30] et la 2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine [29] ont été utilisées pour complexer sélectivement les actinides(III) en présence de lanthanides(III) en milieu aqueux.

↳ La densité de charge sur l'atome donneur mou. Plus la densité de charge est forte sur l'atome donneur mou, plus le complexe avec l'ion actinide est stable par rapport à l'ion lanthanide homologue. Ceci est attribué au caractère plus covalent de la liaison avec l'actinide [32].

IV. Nature de la complexation : interne ou externe

Les réactions de complexation en solvant aqueux semblent suivre un mécanisme impliquant la formation initiale d'une espèce intermédiaire en sphère externe dans laquelle le cation et le ligand (l'anion) sont séparés par une ou plusieurs molécules d'eau (cf. Figure 10). L'expulsion de ces molécules d'eau conduit à la formation d'un complexe en sphère interne, dans lequel l'anion et le cation sont directement en contact (cf. Figure 11). Certains ligands ne peuvent pas déplacer l'eau et entrer dans la première sphère de coordination du cation ; la complexation conduit alors à la formation de l'espèce en sphère externe [12].

Les cations lanthanide et actinide forment des complexes en sphère interne et en sphère externe. Pour certains ligands, les deux types de complexes peuvent être présents en même temps. La compétition sphère interne-sphère externe dépend de plusieurs facteurs, dont la nature du ligand, celle du solvant et celle du cation métallique. L'influence de ces facteurs est décrite dans la revue de Choppin et Rizkalla [15].

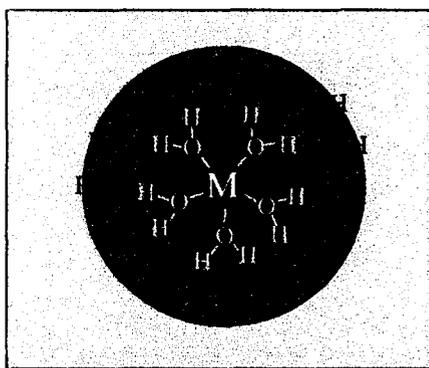


Figure 10. Schéma représentatif d'un complexe en sphère externe

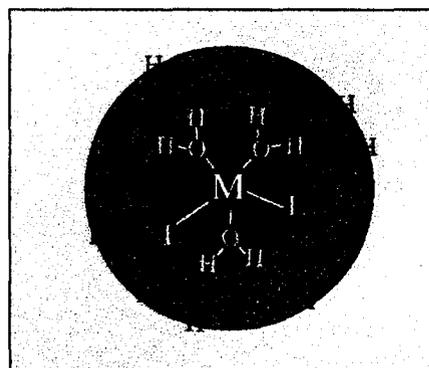


Figure 11. Schéma représentatif d'un complexe en sphère interne

□ eau non liée ● sphère externe ● sphère interne M : cation métallique - L : ligand [31]

Choppin [33] a proposé une relation entre le caractère de sphère interne ou externe d'un complexe de lanthanide ou d'actinide de degré d'oxydation III et le pKa d'un ligand carboxylate : les ligands ayant un pKa inférieur à 2 forment principalement des complexes en sphère externe, tandis que ceux dont le pKa est supérieur à 2 forment principalement des complexes en sphère interne.

La nature de la complexation dépend également du solvant utilisé [34]. Dans l'eau, les éléments f forment des complexes en sphère interne avec de faibles concentrations en ions sulfate, des mélanges de complexes en sphère interne et externe avec les ions nitrates et les ions acétates, quant aux ions chlorures et perchlorates ils ne forment dans ce cas apparemment

pas de complexes en sphère interne. L'addition d'un solvant organique, comme le méthanol, accroît les concentrations des complexes en sphère interne; et même les chlorures et perchlorates forment des complexes en sphère interne avec certains lanthanides(III). Ces différences s'expliquent par une solvataion préférentielle des ions Ln^{3+} et Am^{3+} par l'eau, plutôt que par le méthanol.

Chapitre 3. Ligands azotés polydentates

D'après le chapitre précédent, les ligands azotés polydentates, qui sont mous et préorganisés, doivent avoir une affinité plus marquée pour les actinides que pour les lanthanides. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux principales utilisations et propriétés des molécules polyazotées conjuguées, en prenant l'exemple de la famille des polypyridines, après en avoir justifié le choix pour atteindre la séparation des deux séries 4f et 5f.

I. Choix des ligands polyazotés conjugués

Des études ont montré la grande efficacité des molécules aromatiques polyazotées pour complexer sélectivement et séparer les ions actinide(III) vis à vis des ions lanthanide(III) [29, 30, 35]. On peut par exemple citer la 2,2'-bipyridine, la 1,10-ortho-phénantroline [30] et la 2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine [29] (cf. Figure 12).

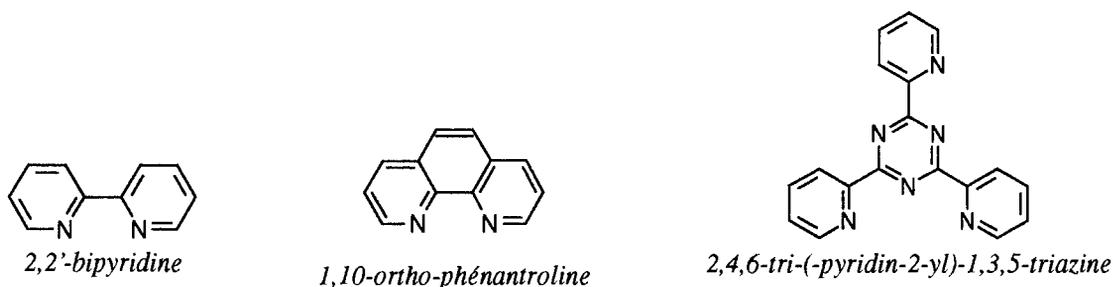


Figure 12. Ligands polyazotés aromatiques utilisés en extraction sélective des actinides(III)

Parmi tous les ligands polyazotés aromatiques possibles, nous avons choisi de prendre l'exemple de la famille des α,α' -polypyridines pour en décrire les principales propriétés et applications.

II. Exemple des polypyridines

Les α,α' -polypyridines, ou α,α' -oligopyridines, sont des molécules constituées d'au moins deux cycles pyridiniques reliés en α des atomes d'azote par des liaisons simples. La Figure 13 donne deux exemples de molécules appartenant à cette famille.

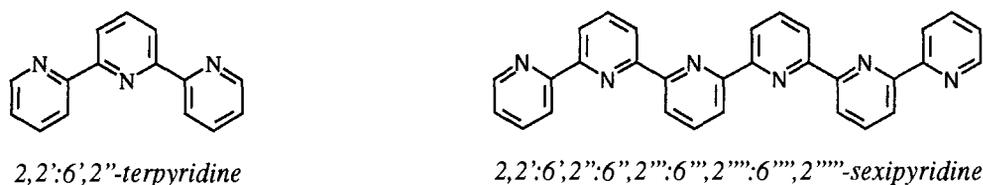


Figure 13. Exemples de α, α' -polypyridines

Les polypyridines ont été considérablement étudiées — il existe par exemple plus de 7000 publications traitant des complexes du ruthénium avec des polypyridines — et ce pour deux raisons principales :

- ↳ leur synthèse est relativement aisée,
- ↳ les différentes voies de synthèse existantes permettent d'accéder à une gamme variée de composés.

De nombreuses données bibliographiques les concernant sont donc disponibles. Constable a en particulier écrit deux revues [36, 37] regroupant différentes études sur la complexation de cations métalliques qui ont pu être réalisées. Potts *et al.* ont publié une série d'articles [38-42] développant la synthèse d'oligopyridines comportant plus de quatre cycles.

II.1. Principales utilisations

Les polypyridines sont des molécules largement utilisées dans divers domaines, aussi bien en chimie organique qu'en chimie supramoléculaire ou organométallique [43].

Les complexes de polypyridines et de métaux de transition présentent un grand intérêt [36], en raison de leurs propriétés photophysiques (applications potentielles en pharmacie), photochimiques (effet d'antenne) [44] et catalytiques (réduction électrochimique de CO_2 , décomposition de H_2O_2 , déshydrogénation des alcools) [38].

En chimie supramoléculaire, domaine en expansion depuis de nombreuses années, la conception et la synthèse de polypyridines susceptibles de s'associer à de petites molécules, à des macromolécules naturelles comme l'ADN, ou encore à des cations comme les alcalins, les terres rares ou le proton sont particulièrement étudiées [37].

II.2. Structure en solution

En solution, la plupart des polypyridines se trouvent généralement dans une conformation plane *trans,trans* : les liaisons intercycles sont *trans*, avec une légère torsion d'angle [45]. La Figure 14 représente cette conformation pour la 2,2':6,2''-terpyridine.

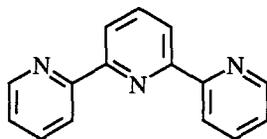


Figure 14. Conformation de la 2,2':6,2''-terpyridine en solution

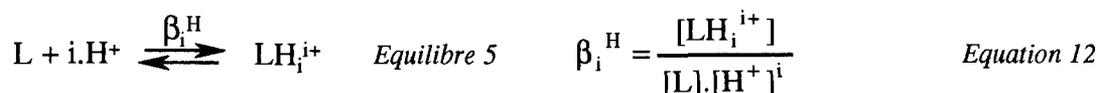
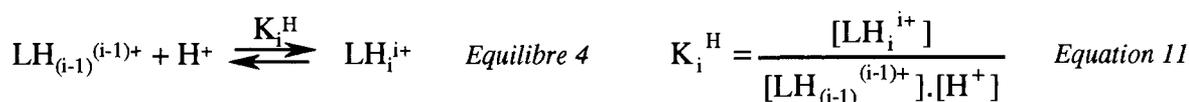
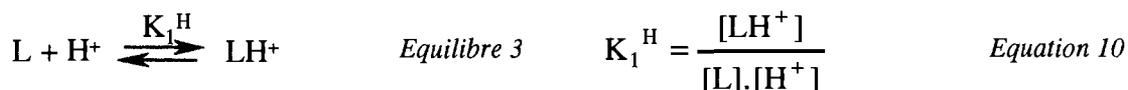
Des calculs de mécanique quantiques ont confirmé que cette configuration *trans,trans* est la conformation de plus basse énergie dans le vide. Cependant, la conformation *cis,cis* pourrait être stabilisée en solution par liaison hydrogène avec une molécule d'eau [46].

II.3. Propriétés complexantes

La présence d'électrons non liés sur les atomes d'azote confère aux polypyridines un caractère de base de Lewis. Elles peuvent prendre part à des réactions acide-base et se protoner, ou à des réactions de complexation avec des cations métalliques.

II.3.a. Protonation du ligand

En milieu acide, les polypyridines peuvent se protoner au niveau des atomes d'azote. Les équilibres mis en jeu sont les suivants :



K_i^H et β_i^H sont appelées constantes apparentes de protonation, selon la nomenclature de Martell et Hancock [31].

La protonation totale d'une molécule de polypyridine, c'est-à-dire un proton fixé sur chaque atome d'azote, n'est observée que dans des cas particuliers, probablement en raison d'une distribution de charge défavorable résultant de la proximité des atomes d'azote. Dans le cas de la terpyridine, la localisation des deux protonations sur les cycles latéraux et la conformation *cis,cis* du dication (cf. Figure 15) ont été proposées par Nakamoto [45] sur la base d'études spectrophotométriques et confirmées par des calculs de mécanique quantique [46].

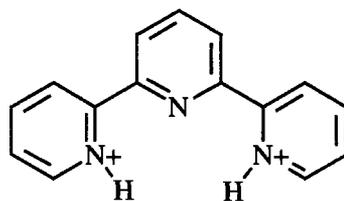
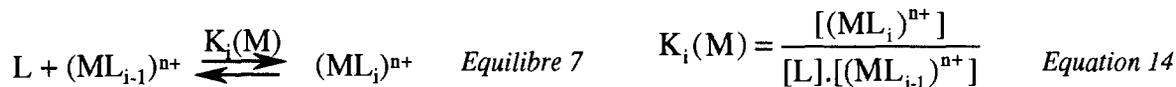
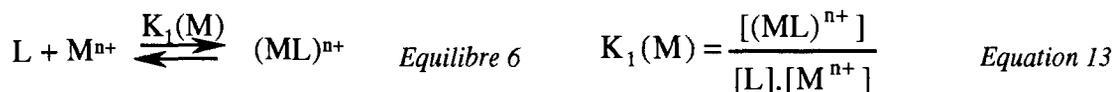


Figure 15. Conformation de la 2,2':6',2''-terpyridine diprotonée en solution aqueuse

II.3.b. Complexation de cations métalliques

Les polypyridines étant des donneurs d'électrons (bases de Lewis), elles peuvent complexer les cations métalliques (acides de Lewis). Les équilibres impliquant un métal et un ou plusieurs ligands sont les suivants :



$K_i(M)$ et $\beta_i(M)$ sont appelées constantes apparentes de complexation, selon la nomenclature de Martell et Hancock [31].

La libre rotation autour des liaisons intercycles permet aux polypyridines d'adopter des conformations *cis,cis*, et donc d'agir comme des ligands multidendates (cf. Figure 16). Les lanthanides et actinides forment ainsi de nombreux complexes du type ML , ML_2 , ML_3 avec les polypyridines [36, 47].

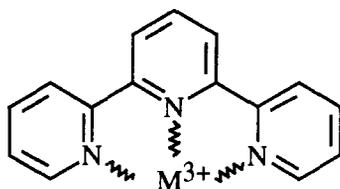


Figure 16. Conformation de la 2,2':6',2''-terpyridine complexant un métal de degré d'oxydation III

Les polypyridines de rang élevé peuvent également complexer des cations métalliques avec des géométries hélicoïdales (cf. Figure 17) et former des complexes du type M_2L , M_2L_2 , M_3L , etc.

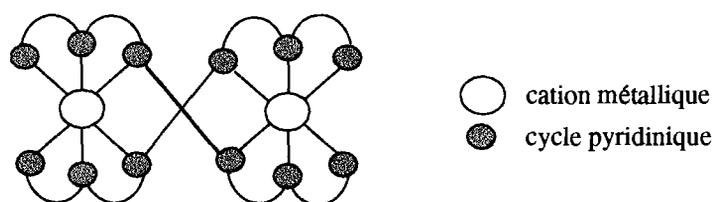


Figure 17. Complexe métallique en double hélice de la sexipyridine [41]

II.4. Propriétés optiques

Les polypyridines sont des molécules composées de plusieurs cycles pyridiniques conjugués. Leur spectre d'absorption présente des bandes assez larges et très intenses (avec des coefficients d'absorption supérieurs à 10 000 L/mol/cm) dans la région des ultra-violet, qui correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [48, 49].

D'autres bandes peuvent également apparaître à des longueurs d'onde plus élevées, correspondant à des transitions $n \rightarrow \pi^*$. Ces bandes sont de faible intensité (avec des coefficients d'absorption inférieurs à 100 L/mol/cm) et sont, dans des solvants polaires,

généralement masquées par l'intensité beaucoup plus forte des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ [50]. Lorsque la polarité du solvant diminue, on observe en général un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ et un déplacement bathochrome des bandes d'absorption $n \rightarrow \pi^*$, ce qui peut rendre ces dernières observables.

La coordination de la base à un cation (métal ou proton) induit généralement un déplacement de ces bandes [45].

Chapitre 4. Extraction liquide-liquide et synergisme

L'extraction liquide-liquide est la technique proposée par le CEA pour réaliser industriellement la séparation actinides mineurs / lanthanides. Ce chapitre en rappelle le principe, les deux grands types de systèmes d'extraction rencontrés, ainsi que les équilibres mis en jeu. L'effet synergique est ensuite présenté d'un point de vue théorique et les différents paramètres qui peuvent l'influencer sont décrits. Un accent important est mis sur le rôle joué par l'eau au cours de l'extraction des cations métalliques. Enfin, différents systèmes synergiques impliquant des ligands polyazotés et détaillés dans la littérature pour séparer les An(III) des Ln(III) sont décrits.

I. L'extraction liquide-liquide

I.1. Définition

L'extraction par solvant, ou extraction liquide-liquide, consiste à mettre en présence deux solutions immiscibles, pour transférer un ou plusieurs solutés d'un solvant à l'autre [51]. Le transfert de solutés met en jeu des réactions d'extraction régies par des équilibres de distribution liquide-liquide. Ces équilibres sont obtenus par agitation des deux liquides, en réalisant des mélanges aussi intimes que possible. Une fois les équilibres de distribution établis, une étape de décantation permet de retrouver les deux phases distinctes et d'en faire la séparation physique.

Le coefficient de distribution d'un cation métallique entre une phase aqueuse et une phase organique à l'équilibre est défini par :

$$D = \frac{\text{concentration du métal en phase organique}}{\text{concentration du métal en phase aqueuse}} \quad \text{Equation 16}$$

Lorsque deux cations métalliques M_1 et M_2 sont présents en phase aqueuse, leurs coefficients de distribution $D(M_1)$ et $D(M_2)$ permettent de définir un facteur de séparation FS de la manière suivante :

$$FS (M_1/M_2) = \frac{D(M_1)}{D(M_2)} \quad \text{Equation 17}$$

I.2. Différents types d'extraction

L'extraction d'une espèce chargée est plus complexe que l'extraction d'une espèce neutre. En effet, chaque phase devant rester électriquement neutre, un ion ne peut être transféré d'une phase à l'autre sans qu'une autre espèce chargée soit transférée. Deux types de systèmes d'extraction d'ions peuvent ainsi être distingués [51], dans lesquels interviennent :

① la coextraction d'un cation et d'un anion :

Les deux ions sont présents initialement en solution aqueuse et transférés ensemble dans la phase organique, dans les proportions stœchiométriques du point de vue de la neutralité de charge électrique.

Le solvant d'extraction possédant en général une constante diélectrique plus faible que l'eau, les ions extraits s'associent pour former des groupes électriquement neutres, on parle de paires d'ions. Le système d'extraction prédominant dans un système contenant un cation A^+ et un co-ion B^- est représenté par l'équilibre suivant :



où le surlignage indique la présence de l'espèce en phase organique.

Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre d'extraction suivante :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{A^+B^-}]}{[A^+][B^-]} \quad \text{Equation 18}$$

② l'échange entre les deux phases de deux ions de même signe :

Cette permutation implique qu'un ion échangeable préexiste dans la phase organique, c'est-à-dire nécessite la présence d'un échangeur d'ions (cation ou anion) jouant le rôle d'agent d'extraction.

Dans le cas de l'extraction de cations métalliques M^{z+} , des échangeurs de cations sont utilisés. Ils peuvent être purement ioniques ou constitués d'une molécule organique comportant un proton substituable par un cation métallique (acides carboxylique, sulfonique, dérivé de l'acide phosphorique), représentés par le symbole HA.



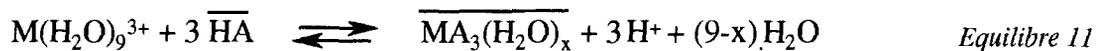
L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne l'expression :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{MA_z}][H^+]^z}{[\overline{HA}]^z \cdot [M^{z+}]} \quad \text{Equation 19}$$

I.3. Rôle de l'eau

Les cations présents initialement en phase aqueuse sont hydratés. Pour accomplir leur transfert de la phase aqueuse vers la seconde phase, ils doivent être au moins partiellement déshydratés pour diminuer leur hydrophilie. La déshydratation apparaît donc comme une étape très importante de l'extraction liquide-liquide, au même titre que la réaction de complexation et le transfert de phase [7].

Les réactions de déshydratation, c'est-à-dire le déplacement de l'eau de la sphère de coordination interne du cation, sont décrites par l'Equilibre 11 dans le cas de l'extraction des lanthanides et des actinides de degré d'oxydation III par des acides carboxyliques lipophiles :



Il y a ainsi compétition entre l'eau et l'acide HA au niveau des sites de coordination dans la sphère interne du cation.

II. Le synergisme

II.1. Définition

La littérature concernant l'extraction liquide-liquide donne de nombreux exemples d'extraction accrue par une combinaison de deux extractants, en comparaison de la somme des effets attendus pour les deux composants pris séparément. Ce phénomène, mis en évidence pour la première fois par Cuninghame en 1954 [52], fut appelé synergisme en 1958 par Blake *et al.* [53]

Le coefficient d'extraction observé expérimentalement, pour tout mélange de deux extractants S_1 et S_2 , peut donc être décomposé selon [54] :

$$D_{\text{exp}} = D_{S_1} + D_{S_2} + \Delta D \quad \text{Equation 20}$$

où ΔD est l'amplitude de l'accroissement synergique de l'extraction. On peut alors trouver trois cas de figure :

- ① si $\Delta D > 0$, on est en présence d'un effet synergique,
- ② si $\Delta D < 0$, il s'agit d'un effet antagoniste,
- ③ si $\Delta D = 0$, le système n'est pas synergique.

L'antagonisme peut être décrit comme la diminution du coefficient d'extraction d'un métal, soit par addition d'un excès de synergiste, soit par addition d'un réactif ou d'un diluant qui entre en compétition avec le métal en se combinant avec l'extractant.

II.2. Equilibres mis en jeu

La diversité des systèmes dans lesquels un effet synergique a pu être mis en évidence indique que le mécanisme mis en jeu ne peut être le même dans tous les cas. Cependant, le

synergisme est en général caractérisé par une réaction qui a lieu en phase organique et qui est due à l'un des deux facteurs fondamentaux suivants [55] :

↳ le pouvoir d'extraction du mélange est différent de celui des réactifs pris séparément, ou en terme thermodynamique, l'activité des extractants est affectée,

↳ la composition des espèces métalliques dans la phase organique est différente de celle obtenue en utilisant chaque réactif seul.

Healy [56] a classé les systèmes synergiques, pour l'extraction liquide-liquide des transuraniens, en six catégories :

↳ un échangeur de cations + un extractant neutre,

↳ deux échangeurs de cations,

↳ deux extractants neutres,

↳ un échangeur d'anions + un extractant neutre,

↳ un échangeur d'anions + un extractant acide,

↳ deux échangeurs d'anions.

Les systèmes de la première catégorie (échangeur de cations + extractant neutre) sont de loin les plus fréquemment utilisés lors de l'extraction de cations métalliques. Le mécanisme d'extraction d'un métal de degré d'oxydation III par un système synergique de ce type est généralement mal identifié.

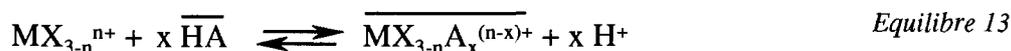
Le nombre d'équilibres pouvant intervenir est important. Dans le cas de l'extraction d'un cation M^{3+} initialement dans une solution d'acide minéral HX ($X^- = NO_3^-, Cl^-, \text{etc.}$) par un système synergique constitué d'un échangeur cationique lipophile HA et d'un donneur neutre lipophile S, on peut considérer les équilibres suivants [57, 58] :

① la dissociation du sel minéral, qui a lieu en phase organique :



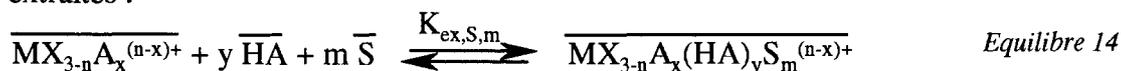
Ces équilibres sont plus ou moins déplacés vers les formes dissociées selon la nature de l'anion minéral X^- .

② l'échange de cations, qui a lieu en phase aqueuse ou à l'interface eau / diluant organique :



A ce stade, les phénomènes de transfert de phase peuvent devenir importants.

③ la complexation par l'échangeur cationique non dissocié HA et le donneur neutre S. Ces équilibres ont généralement lieu à l'interface ou en phase organique et conduisent aux espèces extraites :



④ les interactions entre les partenaires du système. Ces équilibres sont nombreux et seuls les plus importants seront présentés ici :





⑤ le transfert de phase. Toutes les espèces présentes se partagent entre les deux phases. Toutefois, dans le cas d'un diluant organique de faible constante diélectrique, donc peu dissociant, on peut énoncer les principes suivants :

- ♦ les espèces minérales et les espèces chargées sont essentiellement présentes en phase aqueuse,
- ♦ les espèces neutres sont essentiellement présentes en phase organique.

II.3. Méthode des pentes

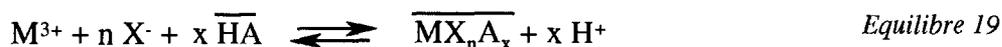
L'étude de la nature des espèces formées au cours de l'extraction synergique de cations métalliques et des constantes des équilibres mis en jeu est le plus souvent réalisée par la méthode dite des pentes [59].

Cette méthode s'appuie sur la détermination des valeurs des coefficients de distribution des ions métalliques en faisant varier l'un des paramètres suivants : pH, concentration d'un extractant (l'échangeur cationique) ou de l'autre (le donneur neutre), et en maintenant les autres paramètres constants, en solution diluée.

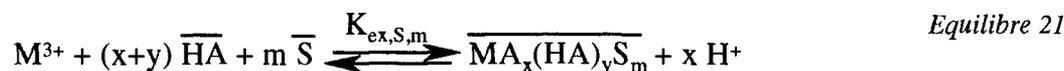
La méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- ↪ une seule espèce métallique est prépondérante dans chaque phase :
 - ♦ en phase aqueuse, seul le cation M^{3+} est présent,
 - ♦ en phase organique, un seul complexe métallique est extrait,
- ↪ les solutions sont suffisamment diluées pour négliger les interactions entre extractants.

Sur la base de ces hypothèses, l'extraction du cation M^{3+} peut être décomposée formellement en deux étapes :



On remarque que $n+x = 3$. En général, les anions minéraux ne sont pas extraits, ce qui conduit à l'équilibre global d'extraction :



où la constante apparente d'extraction synergique est définie par :

$$K_{ex,S,m} = \frac{[\overline{MA_x (HA)_y S_m}] [H^+]^x}{[M^{3+}] [\overline{HA}]^{x+y} [\bar{S}]^m} \quad \text{Equation 21}$$

Le coefficient de distribution D du cation s'écrit :

$$D = \frac{[MA_x(HA)_yS_m]}{[M^{3+}]} = K_{ex,S,m} \cdot \frac{[\overline{HA}]^{(x+y)} \cdot [\overline{S}]^m}{[H^+]^x} \quad \text{Equation 22}$$

ou encore sous forme logarithmique :

$$\log D = \log K_{ex,S,m} + (x+y) \cdot \log [\overline{HA}]_{eq} + m \cdot \log [\overline{S}]_{eq} - x \cdot \log [H^+]_{eq} \quad \text{Equation 23}$$

Si les cations métalliques sont présents à l'état de traces, on peut supposer que les concentrations d'extractants à l'équilibre sont égales à leurs concentrations initiales :

$$[\overline{HA}]_{eq} = [\overline{HA}]_0 \quad \text{et} \quad [\overline{S}]_{eq} = [\overline{S}]_0 \quad \text{Equation 24}$$

La concentration du proton dans la phase aqueuse à l'équilibre peut être mesurée directement par titrage ou par une électrode de pH. L'Equation 23 devient alors :

$$\log D = \log K_{ex,S,m} + (x+y) \cdot \log [\overline{HA}]_0 + m \cdot \log [\overline{S}]_0 + x \cdot \text{pH}_{eq} \quad \text{Equation 25}$$

Si l'on fait varier l'un des trois paramètres, concentration de HA, concentration de S ou pH, en maintenant les deux autres constants, l'Equation 25 devient :

à concentration de S et pH constants : $\log D = (x+y) \cdot \log [\overline{HA}]_0 + \text{constante}$ Equation 26

à concentrations de HA et S constantes : $\log D = x \cdot \text{pH}_{eq} + \text{constante}$ Equation 27

à concentration de HA et pH constants : $\log D = m \log [\overline{S}]_0 + \text{constante}$ Equation 28

On obtient alors 3 équations de droite dont les coefficients sont directement liés à chacun des paramètres x, y et m recherchés. On peut donc déterminer la stœchiométrie du complexe formé.

La méthode des pentes présente des limites, atteintes lorsque les pentes expérimentales ne correspondent pas tout à fait aux valeurs théoriques attendues (par exemple, des pentes non-entières). Plusieurs facteurs peuvent altérer la qualité des résultats [57] :

- * plusieurs complexes métalliques peuvent être extraits,
- * les concentrations devraient être remplacées par les activités thermodynamiques, mais ces dernières ne sont pas toujours accessibles (en particulier en phase organique),
- * des réactions parasites peuvent avoir lieu :
 - ↪ en phase aqueuse, entre l'ion métallique et un co-ion,
 - ↪ en phase organique, entre l'un des deux extractants, HA ou S, et un autre réactif, par exemple une impureté,
 - ↪ en phase organique, entre les deux extractants,
 - ↪ entre les deux phases, comme le partage d'un des extractants.

III. Influence de différents paramètres sur le synergisme

Un système d'extraction synergique est composé non seulement des deux extractants, mais également d'un diluant organique qui les solubilise, d'eau constituant la phase aqueuse des cations métalliques à extraire, initialement hydratés dans cette phase aqueuse, et de contre-ions accompagnant ces cations. Chacun de ces éléments a une influence sur l'efficacité de l'extraction synergique, influence qu'il faut essayer de déterminer afin d'optimiser le système.

III.1. Influence de la nature des extractants

L'effet synergique dans un système contenant un échangeur de cations et un extractant neutre dépend de la nature de chacun des deux extractants.

Il augmente généralement avec l'acidité de l'échangeur de cations [60], c'est-à-dire avec le déplacement de l'équilibre acido-basique vers la forme basique pour des conditions de pH données.

Il augmente généralement avec la basicité du donneur neutre, pour un même nombre de groupements donneurs [61-63]. Néanmoins, l'effet stérique et le nombre d'atomes donneurs liés au cation sont des facteurs qui doivent également être pris en compte [64].

Pour qu'un système synergique soit efficace, un équilibre doit exister entre l'acidité de l'un des extractants et la basicité de l'autre :

- ↪ l'échangeur cationique doit être suffisamment acide pour favoriser la présence de la forme anionique,
- ↪ le ligand neutre doit être suffisamment basique pour pouvoir complexer le cation métallique sans pour autant se protoner trop facilement, ni interagir trop fortement avec l'échangeur cationique.

III.2. Influence du diluant organique

Le degré de synergisme dépend non seulement des propriétés des deux extractants, mais aussi du type de diluant organique utilisé, puisque les effets synergiques sont attribués à la formation de complexes en phase organique.

L'effet du diluant sur le synergisme a été étudié par plusieurs auteurs [65-67] et tous tendent à montrer que l'effet synergique diminue avec l'augmentation de la solubilité de l'eau dans les solvants.

III.3. Rôle de l'eau

Comme nous l'avons vu précédemment, les lanthanides(III) et actinides(III) sont fortement hydratés dans la phase aqueuse. Généralement, on considère que l'effet synergique provient de la formation d'espèces métalliques plus hydrophobes que les espèces impliquant l'un des extractants seuls [57].

Si l'on reprend la décomposition du mécanisme synergique décrite précédemment, la première des réactions décrivant l'extraction de ces cations est [7] :

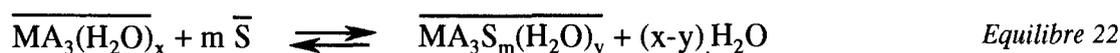


Equilibre 11

Puis intervient l'interaction spécifique entre le complexe métallique hydrophobe et le synergiste S en phase organique. La formation de composés synergiques s'accompagne donc d'une compétition entre l'eau et le composant neutre du système synergique, ce qui implique trois possibilités pour le mécanisme de liaison de la molécule solvatante [68]:

- ↳ le donneur neutre est lié à l'échangeur cationique qui est coordonné à l'ion métallique,
- ↳ le donneur neutre est directement coordonné à l'ion métallique :
 - sans changement du nombre de coordination, mais en rendant monodendate un anion bidendate,
 - sans changement du nombre de coordination, mais en remplaçant une molécule d'eau coordonnée,
 - par accroissement du nombre de coordination, selon la capacité du métal,
- ↳ le donneur neutre est lié au complexe métallique par des liaisons hydrogène provenant des molécules d'eau.

La manière la plus simple et la plus directe, selon Healy [69], pour S de se lier au chélate métallique est soit par addition directe au métal, en augmentant son nombre de coordination, soit par substitution de molécules d'eau. Ceci peut se traduire par l'équilibre suivant, où $x \geq y$:



Dans le cas où $x > y$, il y a diminution substantielle de l'eau contenue dans la phase organique, puisque le synergiste S vient remplacer un certain nombre de molécules d'eau dans la sphère interne du complexe extrait [70].

III.4. Interactions en phase organique

Lorsqu'une combinaison d'extractants est utilisée pour l'extraction d'ions métalliques, il est essentiel de connaître les interactions intermoléculaires qui existent en phase organique, afin d'appliquer correctement la loi d'action de masse de ces systèmes. Ces interactions incluent :

- ↳ la polymérisation d'un des extractants,
- ↳ l'association d'un des extractants avec le diluant,
- ↳ l'association entre les différents extractants.

Tandis que les deux premières influencent le comportement d'extraction en n'impliquant qu'un seul extractant, toutes influencent le synergisme de manière marquée.

Il n'y a aucune combinaison d'extractants qui soit libre de toute association mutuelle. Ces interactions doivent donc être prises en compte dans toute étude quantitative d'une extraction synergique.

IV. Application à la séparation actinide(III)/lanthanide(III)

De nombreux systèmes synergiques à base de ligands azotés ont été étudiés pour extraire les actinides(III) et les lanthanides(III) [58, 59]. Pour la plupart d'entre eux, un effet

synergique très important, pouvant excéder 10^5 , a pu être mis en évidence avec des échangeurs de cations.

Le Tableau 5 regroupe plusieurs systèmes synergiques présentant une sélectivité pour les An(III).

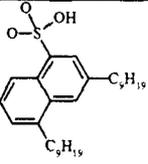
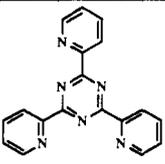
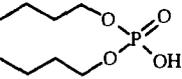
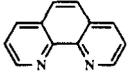
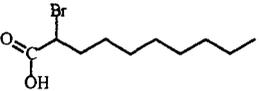
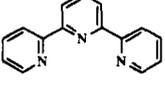
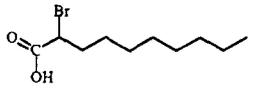
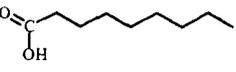
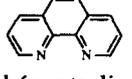
Echangeur de cations	Ligand neutre	Référence	Système
 acide di-nonyl-naphtalènesulfonique HDNNS	 tripyridyltriazine TPTZ	[29]	A
 acide dibutylphosphorique HDBP	 phénantroline Phen	[30]	B
 acide α -bromodécanoïque α BrC ₁₀	 terpyridine Tpy	[71]	C
 acide α -bromodécanoïque α BrC ₁₀	 tripyridyltriazine TPTZ	[29]	D
 acide pèlargonique C ₉	 phénantroline Phen	[30]	E

Tableau 5. Systèmes synergiques sélectifs des An(III) vis à vis des Ln(III)

Les performances optimales atteintes par ces systèmes synergiques sont représentées sur la Figure 18, du point de vue du facteur de séparation Am(III)/Eu(III). Dans chacun des cas, le facteur de séparation obtenu est nettement supérieur à celui observé lorsque l'échangeur cationique est utilisé comme seul extractant. Ceci confirme que la sélectivité est apportée par le ligand azoté.

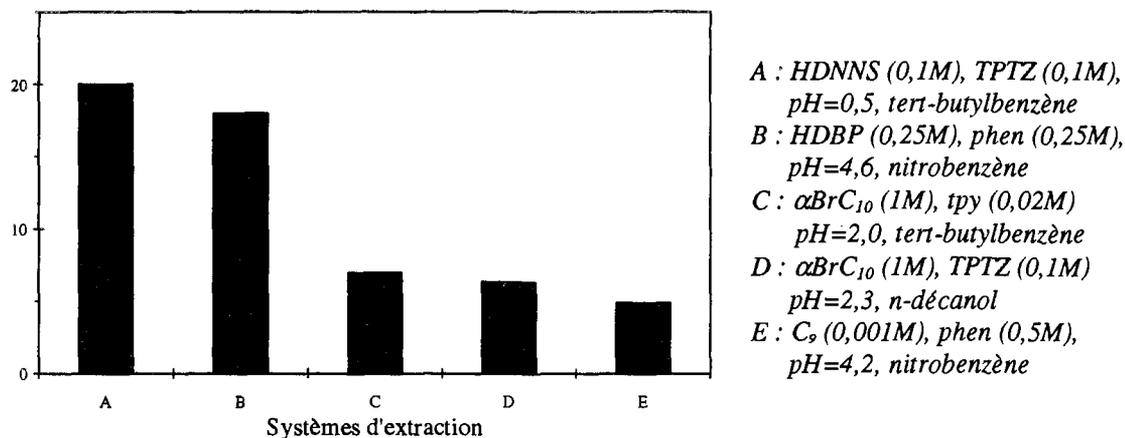


Figure 18. Facteurs de séparation $Am(III)/Eu(III)$ pour différents systèmes d'extraction synergique

Ces systèmes synergiques, qui sont tous constitués d'un échangeur cationique et d'un ligand neutre, présentent des performances différentes dans des conditions optimales variables. Ceci montre que chaque système d'extraction met en jeu des mécanismes spécifiques aux propriétés de ses constituants, mécanismes souvent mal connus en raison du grand nombre d'acteurs présents et des nombreuses interactions qui peuvent en résulter.

Afin de pouvoir optimiser un système, il convient donc de connaître les équilibres impliqués et le rôle de chacun des constituants du système. C'est ce que nous allons étudier dans la suite de cet ouvrage.

Deuxième Partie.

Complexation des lanthanides(III)

et des actinides(III)

par des ligands azotés

L'objectif visé par SANEX est l'extraction sélective des actinides mineurs(III) vis à vis des lanthanides(III) à partir d'un milieu acide (cf. page 4). L'introduction bibliographique développée dans la première partie a présenté les systèmes synergiques contenant un extractant polyazoté aromatique, systèmes retenus pour atteindre cette séparation. Nous avons vu également que le synergisme est un phénomène complexe mettant en jeu des équilibres multiples et de natures diverses et pouvant être influencé par un grand nombre de paramètres.

Il est cependant possible de considérer deux phénomènes distincts comme particulièrement influents sur l'extraction sélective : la complexation par le ligand sélectif et le transfert d'une phase à l'autre.

Cette partie présente l'étude en milieu homogène de l'étape qui induit la sélectivité, à savoir la complexation des actinides(III) et des lanthanides(III) par des ligands polyazotés en milieu acide.

Comme cela a été précédemment rappelé, les ligands polyazotés peuvent se protoner et/ou complexer des cations métalliques. En milieu acide, il existe donc une compétition vis à vis des sites de complexation du ligand entre le proton et les cations lanthanide(III) et actinide(III). L'affinité relative des ligands polyazotés vis à vis de chacune de ces trois espèces doit être évaluée, afin de connaître la sélectivité réelle An(III)/Ln(III) de chacun d'entre eux.

Le premier chapitre décrira les conditions, les méthodes et les ligands choisis pour cette étude, qui s'est divisée en deux parties : d'une part, une étude par spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps (SLRT) qui sera détaillée dans le deuxième chapitre, et qui a permis de déterminer le nombre d'hydratation des cations métalliques, la denticité des ligands étudiés et la stabilité de chacun des complexes organo-métalliques formés ; d'autre part, une analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-visible qui sera présentée dans le troisième chapitre, et qui a permis d'accéder aux constantes de protonation des différents ligands azotés et à leurs constantes de complexation vis à vis de trois cations lanthanide(III) et de l'américium(III). Enfin, une discussion sera menée dans le dernier chapitre sur les résultats obtenus grâce à ces deux méthodes, et sur la comparaison des différents ligands étudiés quant à leur comportement en milieu acide, vis à vis des lanthanides(III) et des actinides(III).

Chapitre 1. Introduction

I. Ligands azotés étudiés

Les sept ligands polyazotés aromatiques étudiés sont présentés dans le Tableau 6.

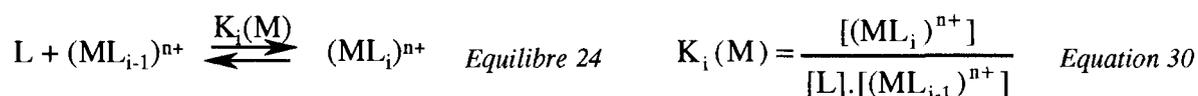
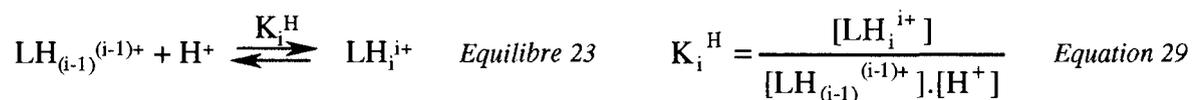
Nom	Acronyme	Formule développée
2,2':6',2''-terpyridine	Tpy	
2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine	TPTZ	
2,6-bis-(pyridin-2-yl)-pyrimidine	Pyr ₂ Pym	
2,6-bis-(benzimidazol-2-yl)-pyridine	Bzimpy	
2,6-bis-(pyridin-2-yl)-4-amino-1,3,5-triazine	ADPTZ	
2,6-bis-(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine	Btp	
2,6-bis-(5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine	Me-Btp	

Tableau 6. Ligands polyazotés aromatiques étudiés

Le choix de ces ligands polyazotés aromatiques repose sur différentes considérations détaillées ci-dessous.

- ① L'étude de ligands de base (c'est-à-dire "épurés" de toute autre fonctionnalisation), est privilégiée afin d'obtenir des données expérimentales sur les propriétés de cœur des systèmes. Ceci permet de comparer les caractéristiques de différentes "plate-formes" et de fournir des données de base, nécessaires à la modélisation moléculaire.
- ② Comme nous l'avons mentionné dans la partie précédente, augmenter la denticité de la complexation conduit à des complexes plus stables. Néanmoins, pour éviter la formation de complexes hélicoïdaux, trop volumineux, il convient de se limiter à l'étude des ligands azotés tridendates, plus adaptés à la séparation An(III)/Ln(III).
- ③ Des expériences de complexation ou d'extraction de lanthanides(III) ou d'actinides(III) par ces molécules sont décrites dans la littérature, qui les présente comme potentiellement efficaces.
- ④ La synthèse des ligands doit être suffisamment simple, afin d'obtenir des molécules de pureté analytique en quantité suffisante pour réaliser nos études.

Des données sur les constantes de protonation de certains de ces ligands et sur leurs constantes de complexation avec certains cations Ln^{3+} et Am^{3+} ont été publiées dans la littérature (cf. Tableau 7).



K_i^{H} et $K_i(\text{M})$ sont appelées, respectivement, constantes apparentes de protonation et de complexation.

	$\log K_1^{\text{H}}$	$\log K_2^{\text{H}}$	$\log K_1(\text{Pr}^{3+})$	$\log K_1(\text{Eu}^{3+})$	$\log K_1(\text{Gd}^{3+})$	$\log K_1(\text{Am}^{3+})$
Tpy	4,64 ^a	3,42 ^a	5,21 ^e		4,92 ^e	
	4,69 ^b	3,99 ^b				
	4,16 ^c	2,59 ^c				
	4,55 ^d	3,45 ^d				
TPTZ	3,53 ^a	2,73 ^a	3,16 ^f	3,11 ^f	3,00 ^f	4,22 ^f
	3,3 ^f	1,8 ^f				

Tableau 7. Constantes de protonation de quelques ligands polyazotés et de complexation d'ions Ln^{3+} et Am^{3+}
^a [72], ^b [73], ^c [45], ^d [74], ^e [75], ^f [29]

Cependant, peu de données sont disponibles et elles ont été obtenues pour des conditions opératoires différentes. Nous n'avons trouvé aucune constante dans la littérature concernant ADPTZ, Btp ou Me-Btp. Le ligand Bzimpy a fait l'objet d'études de complexation de lanthanides par Piguet *et al.* [76-78], mais aucune constante de complexation n'a été déterminée. Avec pour objectif la comparaison des sept ligands précités, cette étude s'est attachée à déterminer leurs constantes de protonation ainsi que leurs constantes de complexation vis à vis des cations lanthanide(III) et américium(III), dans un même milieu et à l'aide d'une même technique.

II. Choix du milieu d'étude

II.1. Solvant

La plupart des ligands polyazotés aromatiques ne sont pratiquement pas solubles dans l'eau (cf. Annexe 2), milieu à partir duquel les lanthanides et les actinides doivent être séparés dans le procédé proposé par le CEA (cf. page 4). Pour étudier la complexation de différents cations par ces ligands en phase homogène, il faut donc choisir un milieu permettant de solubiliser les ligands azotés ainsi que les cations étudiés en concentrations suffisantes. Le solvant de cette étude doit typiquement remplir les conditions suivantes :

- ↳ être aqueux et homogène,
- ↳ permettre de solubiliser les réactifs :
 - jusqu'à 10^{-1} mol/L de ligand,
 - jusqu'à 10^{-1} mol/L d'ion Ln^{3+} ,
 - jusqu'à 1 mol/L d'ion H^+ ,
 - jusqu'à 10^{-3} mol/L d'ion Am^{3+} .
- ↳ avoir des propriétés physico-chimiques proches de l'eau.

Nous avons retenu un milieu mixte eau / méthanol. Le méthanol est un solvant protique, miscible en toutes proportions avec l'eau. Il solvate les cations par ses atomes d'oxygène [79] et ses propriétés basiques sont très proches de celles de l'eau. Son produit ionique n'est que légèrement plus faible ($\text{p}K_{\text{S}}(\text{MeOH})=16,7$ à comparer à $\text{p}K_{\text{S}}(\text{H}_2\text{O})=14$). La constante diélectrique du méthanol est inférieure à celle de l'eau ($\epsilon(\text{MeOH})=32,6$ par rapport à $\epsilon(\text{H}_2\text{O})=78,0$).

II.2. Force ionique

La détermination d'une constante d'équilibre dans un milieu donné revient à déterminer les activités thermodynamiques des différents solutés participant à l'équilibre dans ce milieu. En milieu dilué et à force ionique constante, on peut considérer les coefficients d'activité des différentes espèces participant à l'équilibre comme constants, ainsi que les activités des constituants du diluant. Dans ces conditions, la loi d'action des masses s'applique aux concentrations et une constante apparente est définie.

Fixer la force ionique d'une solution revient à ajouter dans le milieu un sel, dit *sel de fond*, en quantités adéquates. Le sel de fond ne doit pas interférer avec l'étude. Il ne doit pas intervenir dans la réaction étudiée (dans notre cas, il ne doit pas prendre part à un complexe métal/ligand) et ne doit pas modifier la réponse de la technique analytique utilisée.

Pour éviter ceci, nous avons recherché un sel de fond qui contienne un cation non complexé par les ligands considérés ici. Le spectre d'absorption d'une solution de ligand a été enregistré, en absence et en présence de différents sels de fond classiques potentiels sous forme chlorure. Ils contiennent des cations de différentes tailles (Li^+ , Cs^+ et NH_4^+). La Figure 19 montre que, dans le cas de la Tpy, tous les sels de fond testés modifient le spectre du ligand libre, indiquant ainsi une interaction avec le cation.

Notre recherche d'un sel de fond inerte s'étant avérée infructueuse, nous avons décidé de laisser la force ionique varier avec les paramètres étudiés. Cependant, les différentes espèces participant à l'équilibre sont en général utilisées en concentrations diluées à très diluées, ce qui permet de négliger les variations d'activité des espèces.

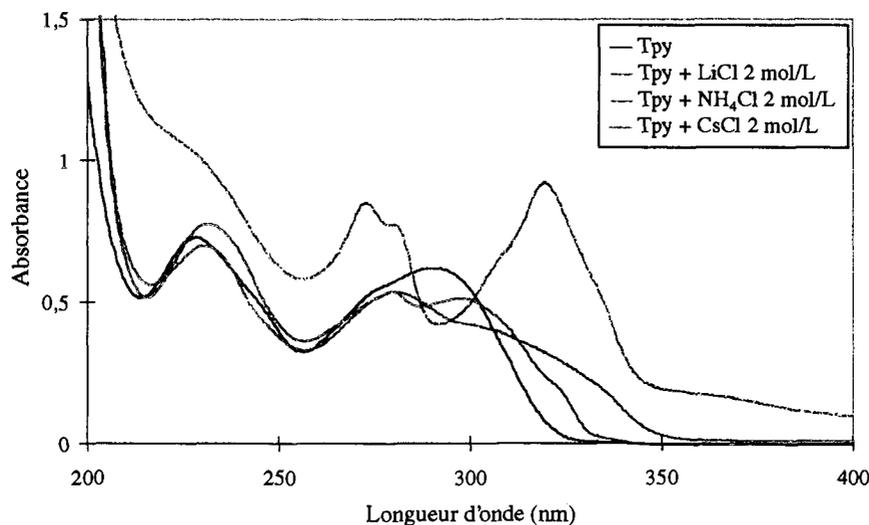


Figure 19. Spectres d'absorption d'une solution de Tpy 4.10^{-4} mol/L dans H_2O en absence ou en présence de sels de fond (cellules de 1mm, $25^{\circ}C$)

III. Méthodes d'étude

Les principales propriétés spectroscopiques des ligands aromatiques azotés et des cations lanthanide et actinide ont été exposées dans la première partie de cet ouvrage, à savoir :

- ↪ les cations actinide(III) absorbent dans la région du visible avec des coefficients d'absorption molaires de l'ordre de la centaine,
- ↪ les cations lanthanide(III) et actinide(III) ont des propriétés de fluorescence dans le visible,
- ↪ les ligands polyazotés aromatiques absorbent dans la région des ultra-violetes avec des coefficients d'absorption molaires très importants (supérieurs à $10\ 000$ L/mol/cm).

Ces caractéristiques nous ont conduit au choix de deux techniques d'analyse qui apportent des informations complémentaires, sur la structure des complexes formés entre les ligands polyazotés aromatiques et les cations lanthanide(III) et actinide(III) :

- la spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps,
- la spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

III.1. La spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps

La spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps (SLRT) met en jeu les propriétés de fluorescence des cations métalliques. Elle donne accès aux transitions électroniques entre le niveau fluorescent d'un cation et son niveau fondamental. Elle renseigne sur les modifications de la sphère interne de coordination du métal, et en particulier sur le nombre de molécules d'eau présentes. Les modifications de l'environnement proche du cation métallique peuvent être suivies en fonction de la concentration du ligand dans la solution. Les constantes de complexation correspondantes peuvent ainsi être déterminées.

III.2. La spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible est une technique très précise et facile à mettre en œuvre. Elle est couramment utilisée pour déterminer les valeurs de constantes d'équilibres (constantes de protonation ou de complexation) [80]. Elle donne accès aux transitions électroniques entre le niveau fondamental d'une molécule et l'un de ses niveaux excités. Les modifications de ces transitions d'absorption peuvent être suivies en fonction de la concentration de proton, de cation métallique ou de ligand dans la solution.

III.3. La mesure du pH

La détermination des constantes apparentes d'équilibre (en particulier la constante de protonation) nécessite la connaissance de la concentration de proton libre dans la solution, donc de son pH. Afin de mesurer le pH à l'aide d'une électrode de verre combinée, calibrée avec des tampons dans l'eau, nous avons vérifié que la mesure du pH est la même, à l'erreur expérimentale près, dans l'eau et dans un mélange méthanol/eau.

Des quantités connues d'acide chlorhydrique sont solubilisées dans l'eau d'une part et dans un mélange méthanol/eau (76/24 % vol.) d'autre part. Le pH est mesuré par électrode de verre dans chacun des solvants.

La Figure 20 montre que les deux solvants donnent des résultats très proches, pour des pH compris entre 1 et 5. Cette gamme de pH constituera donc notre domaine d'étude.

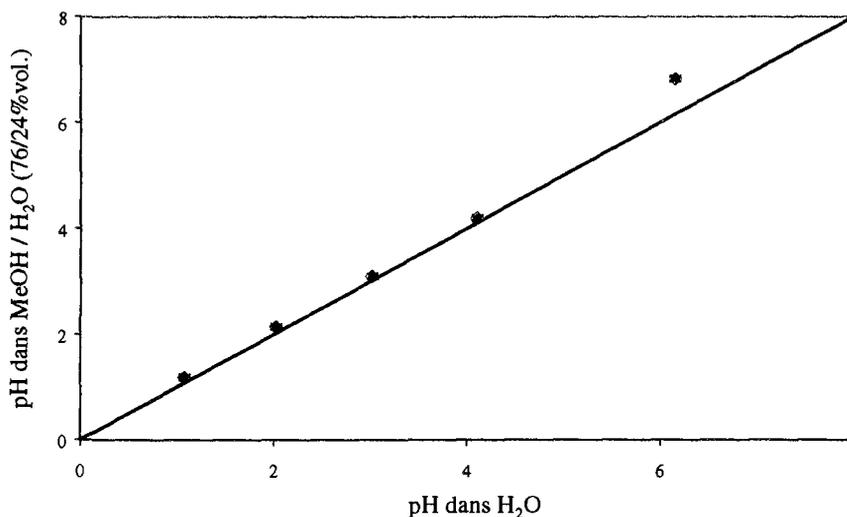


Figure 20. Comparaison de la mesure de l'activité du proton dans l'eau et dans un milieu méthanol/eau contenant 76% vol. de méthanol (température ambiante)

Chapitre 2. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps de la complexation de l'euporium(III) par des ligands polyazotés

Ce chapitre est consacré à l'étude par spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps (SLRT) de la complexation d'un cation lanthanide(III) par différents ligands polyazotés. La SLRT permet en effet d'étudier la fluorescence de l'euporium(III) et d'obtenir des informations sur sa première sphère de coordination.

Nous avons vu dans la partie précédente que les cations lanthanide(III) et actinide(III) en solution aqueuse interagissent fortement avec l'eau. Leur nombre d'hydratation en première sphère est compris entre 8 et 9.

Or, la complexation de ces cations par des ligands polyazotés en phase aqueuse engendre une compétition avec les molécules d'eau qui les hydratent. Comme la SLRT permet d'accéder au nombre d'hydratation des cations engagés dans les complexes en phase aqueuse, elle permet de savoir si l'eau initialement coordonnée en première sphère a été déplacée au cours de la complexation.

Toutes les expériences de SLRT ont été réalisées en collaboration avec l'Institut de Physique Nucléaire (IPN) d'Orsay, au sein du Groupe de Radiochimie dirigé par S. HUBERT. Les échantillons ont été préparés à Marcoule et les spectres ont été enregistrés par M. ILLEMASSENE à Orsay.

Ce chapitre débutera par un rappel théorique de la méthode de détermination d'une constante de complexation par SLRT. L'étude de la complexation du cation Eu^{3+} par trois ligands polyazotés, Tpy, TPTZ et Me-Btp, sera ensuite exposée. Le nombre de complexes formés, leur symétrie, le nombre d'hydratation du cation, la denticité du ligand, ainsi que la stabilité des complexes seront considérés.

Le montage expérimental n'a pas permis d'étudier la fluorescence du cation Am^{3+} , car les longueurs d'onde d'excitation du laser utilisé n'étaient pas adaptées aux énergies nécessaires à l'excitation de ce cation métallique.

I. Détermination d'une constante de complexation par SLRT

D'une manière générale, l'intensité de fluorescence d'une espèce métallique est proportionnelle à sa concentration. L'existence de transitions hypersensibles permet ainsi d'extraire les informations nécessaires au calcul des constantes de complexation de cations.

Dans le cas de l'euporium(III), Dobbs *et al.* [81] propose d'exploiter l'hypersensibilité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de la manière suivante. L'intensité de la fluorescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ à 590 nm est la somme des contributions de l'euporium libre et de l'euporium complexé (cf. Equation 31). L'intensité de la fluorescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ à 616 nm est également la somme de la contribution de l'euporium libre et de la contribution de l'euporium complexé, mais affectée d'un coefficient T dû à l'hypersensibilité de cette transition (cf. Equation 32).

$$I_{590} \propto x.[M] + \sum_i x.[ML_i] \quad \text{Equation 31}$$

$$I_{616} \propto y.[M] + \sum_i y.T.[ML_i] \quad \text{Equation 32}$$

où I_{590} et I_{616} sont les intensités de fluorescence à 590 nm et 616 nm,

$[M]$ est la concentration de cation libre,

$[ML_i]$ est la concentration de chaque complexe métallique formé,

x et y sont les facteurs de contribution à la fluorescence pour les bandes à 590 et 616 nm,

T est le facteur de contribution hypersensible (constante supérieure à 1).

A partir des Equation 31 et Equation 32, le rapport d'intensité R peut être exprimé selon :

$$R = \frac{I_{590}}{I_{616}} = \frac{x.[M] + \sum_i x.[ML_i]}{y.[M] + \sum_i y.T.[ML_i]} \quad \text{Equation 33}$$

Lorsque le métal est en très grand excès devant le ligand, les concentrations des complexes sont négligeables devant la concentration du métal libre. Le rapport d'intensité tend alors vers une valeur maximale r_∞ :

$$\lim_{\frac{[M]_0 \rightarrow +\infty}{[L]_0}} R = r_\infty = \frac{x}{y} \quad \text{Equation 34}$$

Lorsque le ligand est en très grand excès devant le métal, la concentration du métal libre est négligeable devant les concentrations des complexes. Le rapport d'intensité tend alors vers une valeur minimale r_0 :

$$\lim_{\frac{[M]_0 \rightarrow 0}{[L]_0}} R = r_0 = \frac{x}{y.T} \quad \text{Equation 35}$$

En substituant r_∞ et r_0 dans l'Equation 33, on obtient :

$$R = \frac{r_\infty.[M] + r_\infty \cdot \sum_i [ML_i]}{[M] + \frac{r_\infty}{r_0} \sum_i [ML_i]} \quad \text{Equation 36}$$

En introduisant dans l'Equation 36, l'équation de conservation de la masse du métal, où C_M représente la concentration totale en métal, les expressions des concentrations du métal libre et du métal complexé en fonction du rapport d'intensité R deviennent :

$$[M] = \frac{C_M \cdot r_\infty \cdot (r_0 - R)}{R \cdot (r_0 - r_\infty)} \quad \text{Equation 37}$$

$$\sum_i [ML_i] = C_M - [M] \quad \text{Equation 38}$$

Dans le cas où un seul complexe se forme, la détermination des concentrations de chacune des espèces présentes en solution en fonction des concentrations initiales de métal et de ligand permet le calcul de la constante de formation de ce complexe.

II. Etude de l'euporium(III)

Le choix du cation Eu^{3+} parmi les lanthanides provient de son caractère fortement luminescent. De plus, il est utilisé en extraction pour représenter la série des lanthanides.

Les expériences ont été réalisées en milieu perchlorate. L'utilisation de l'anion perchlorate, peu complexant, permet de s'affranchir totalement de la complexation du co-ion en sphère interne du cation métallique étudié.

La longueur d'onde d'excitation retenue pour ces études est de 532 nm, ce qui permet de peupler le niveau 5D_1 de Eu^{3+} . L'irradiation à des longueurs d'onde plus courtes (dans la région de l'ultra-violet), plus favorable en ce qui concerne l'intensité du signal de fluorescence, détruit les complexes euporium - ligand azoté.

II.1. Courbe d'étalonnage du temps de vie du niveau émetteur de Eu(III) dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

Dans un premier temps, le temps de vie de fluorescence du niveau émetteur du cation euporium(III) dans des solutions mixtes $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ a été mesuré. Ceci permet de déterminer la droite de calibration $N(\text{H}_2\text{O}) = f(1/\tau)$, reliant le nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination $N(\text{H}_2\text{O})$ au temps de vie du niveau émetteur de l'espèce excitée τ .

La Figure 21 représente le spectre d'émission typiquement obtenu après excitation d'une solution de Eu^{3+} dans l'eau en milieu perchlorique. On observe :

- ↪ une bande intense à 592 nm (transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$),
- ↪ une bande de faible intensité à 616 nm (transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ hypersensible),
- ↪ une bande de très faible intensité à 650 nm (transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$).

Le temps de vie τ du niveau 5D_0 de l'euporium(III) dans différentes solutions contenant un mélange variable $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ a été mesuré sur la bande la plus intense à 592 nm, par ajustement d'une fonction exponentielle sur la courbe du déclin de fluorescence. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 8, le temps de vie étant déterminé avec une erreur d'environ 10%.

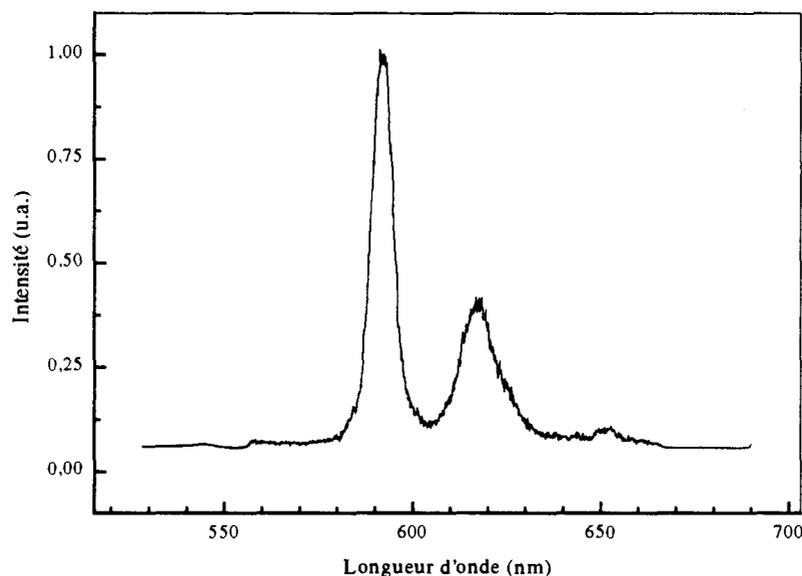


Figure 21. Spectre d'émission de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L dans H_2O (u.a. = unités arbitraires)

% vol. de H_2O	$\tau_{\text{expérimental}}$ (μs)
100	110
75	157
50	222
25	393
0	3 480

Tableau 8. Temps de vie du niveau 5D_0 de Eu^{3+} dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en fonction du pourcentage volumique de H_2O

Le temps de vie déterminé pour le cation Eu^{3+} dans l'eau légère est de 110 μs . Il augmente avec le pourcentage volumique de D_2O dans l'eau. On suppose que, dans l'eau et en milieu perchlorate, le cation Eu^{3+} est solvaté par 9 molécules d'eau (cf. Partie 1. Chapitre 1). Dans le milieu D_2O pur, Eu^{3+} n'est évidemment solvaté par aucune molécule d'eau légère. Pour les mélanges intermédiaires, on néglige tout effet isotopique et la première sphère est remplie par des molécules d'eau légère et lourde de manière statistique (cf. Tableau 9)*.

% vol. de H_2O	$N(\text{H}_2\text{O})$
100	9
75	6,75
50	4,5
25	2,25
0	0

Tableau 9. Evaluation du nombre de molécules d'eau légère en sphère interne de Eu^{3+} dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en fonction du pourcentage volumique de H_2O

* Dans les conditions de l'expérience, l'équilibre d'échange proton/deutérium est atteint. C'est donc le nombre d'oscillateurs O-H présents dans la sphère interne qui est corrélé au temps de vie du niveau fluorescent du cation Eu^{3+} . Si l'on considère que l'effet isotopique sur l'hydratation du cation est négligeable, cela revient à corrélérer le nombre de molécules d'eau légère en première sphère de coordination en faisant abstraction de l'échange proton/deutérium.

A partir de ces données, on trace la droite $N(\text{H}_2\text{O}) = f(1/\tau)$, représentée sur la Figure 22.

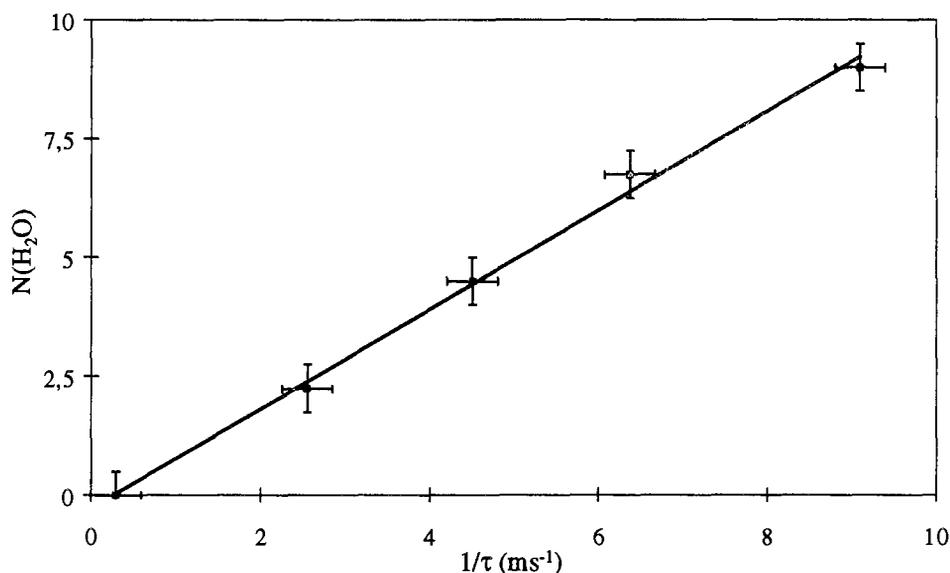


Figure 22. Droite d'étalonnage du nombre d'hydratation de Eu(III) en fonction de l'inverse du temps de vie du niveau émetteur $^5\text{D}_0$

Cette droite a pour équation :

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,046}{\tau} - 0,27 \quad \text{Equation 39}$$

où τ est en ms.

Ces résultats sont cohérents avec les données rapportées par Kimura *et al.* [82] et par Choppin [19], à l'incertitude près, couramment acceptée pour la mesure du nombre d'hydratation ($\pm 0,5$) et liée principalement à l'incertitude sur $\tau(\text{D}_2\text{O})$.

II.2. Mesure du temps de vie du niveau émetteur $^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$

Les ligands polyazotés étudiés étant peu solubles dans l'eau, un mélange méthanol/eau a été utilisé pour les expériences de complexation. La Figure 23 représente le temps de vie du niveau émetteur du perchlorate d'euporium dans différents mélanges $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ en fonction du pourcentage volumique de méthanol dans l'eau.

L'étude du déclin de fluorescence montre que, pour des solutions contenant jusqu'à 50%vol. de méthanol, le temps de vie ne varie pratiquement pas. Par conséquent, on peut supposer que le cation n'est solvaté que par des molécules d'eau. En revanche, pour des mélanges contenant plus de 50%vol. de méthanol, ce temps de vie augmente, indiquant un changement dans l'environnement immédiat du cation. Autrement dit, les molécules d'eau de la sphère interne de coordination sont déplacées par le méthanol.

Pour s'affranchir des interactions liées au méthanol, les études sur la complexation du cation europium(III) par des ligands polyazotés polydendates ont été réalisées dans des mélanges $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.), pour lesquels le cation métallique apparaît solvaté principalement par des molécules d'eau.

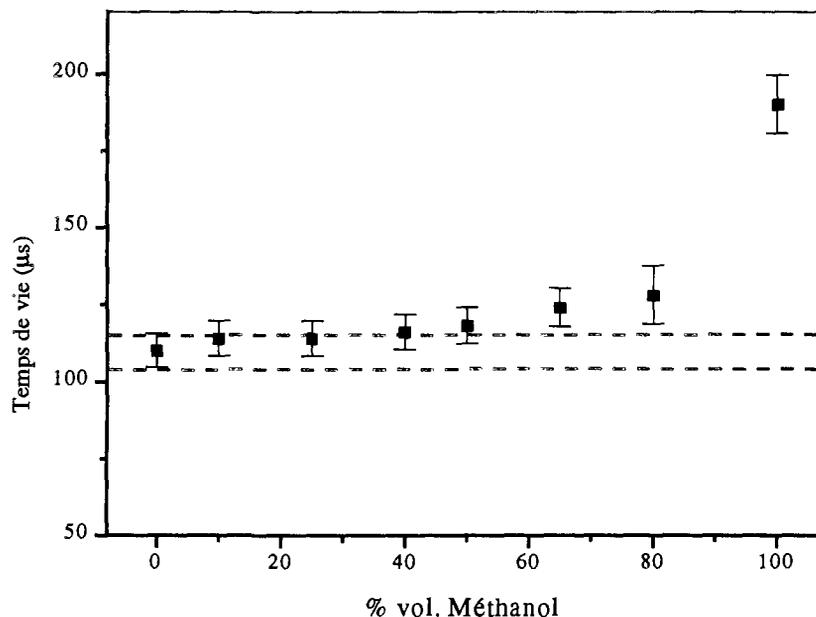


Figure 23. Temps de vie du niveau émetteur 5D_0 de Eu(III) dans des mélanges $H_2O/MeOH$ en fonction du % vol. de MeOH

II.3. Etude de la complexation de l'ion europium(III) par différents ligands polyazotés

Trois ligands polyazotés ont été considérés : Tpy, TPTZ et Me-Btp, dans le but de comparer la nature et la stabilité des complexes formés avec le cation Eu^{3+} dans un mélange MeOH/ H_2O (50/50 %vol.). Le pH des solutions Eu(III) + ligand azoté est voisin de 4, ce qui a permis de négliger les équilibres de protonation (cf. Détermination des constantes de protonation des ligands polyazotés dans un mélange MeOH/ H_2O (76/24 %vol.) page71).

II.3.a. Spectre d'émission de Eu^{3+} en présence de ligand polyazoté

Le spectre d'émission de solutions de Eu^{3+} en milieu perchlorate en présence d'un ligand polyazoté, avec un rapport de concentrations de 1:1 dans le mélange MeOH/ H_2O (50/50% vol.) a été enregistré 0,5 μs après l'impulsion laser, c'est-à-dire presque immédiatement après.

La Figure 24 représente les spectres obtenus pour Tpy, TPTZ et Me-Btp respectivement.

Les bandes d'émission à 592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), à 616 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) et à 650 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) observées pour Eu^{3+} libre (cf. Figure 21) apparaissent sur les spectres d'émission des mélanges Eu / ligand azoté. Cependant, le rapport d'intensités I_{592}/I_{616} est très différent, voire inversé par rapport à celui observé pour l'ion libre en solution. Ceci est une indication de la présence d'une nouvelle espèce et donc de la complexation de l'ion par les ligands étudiés.

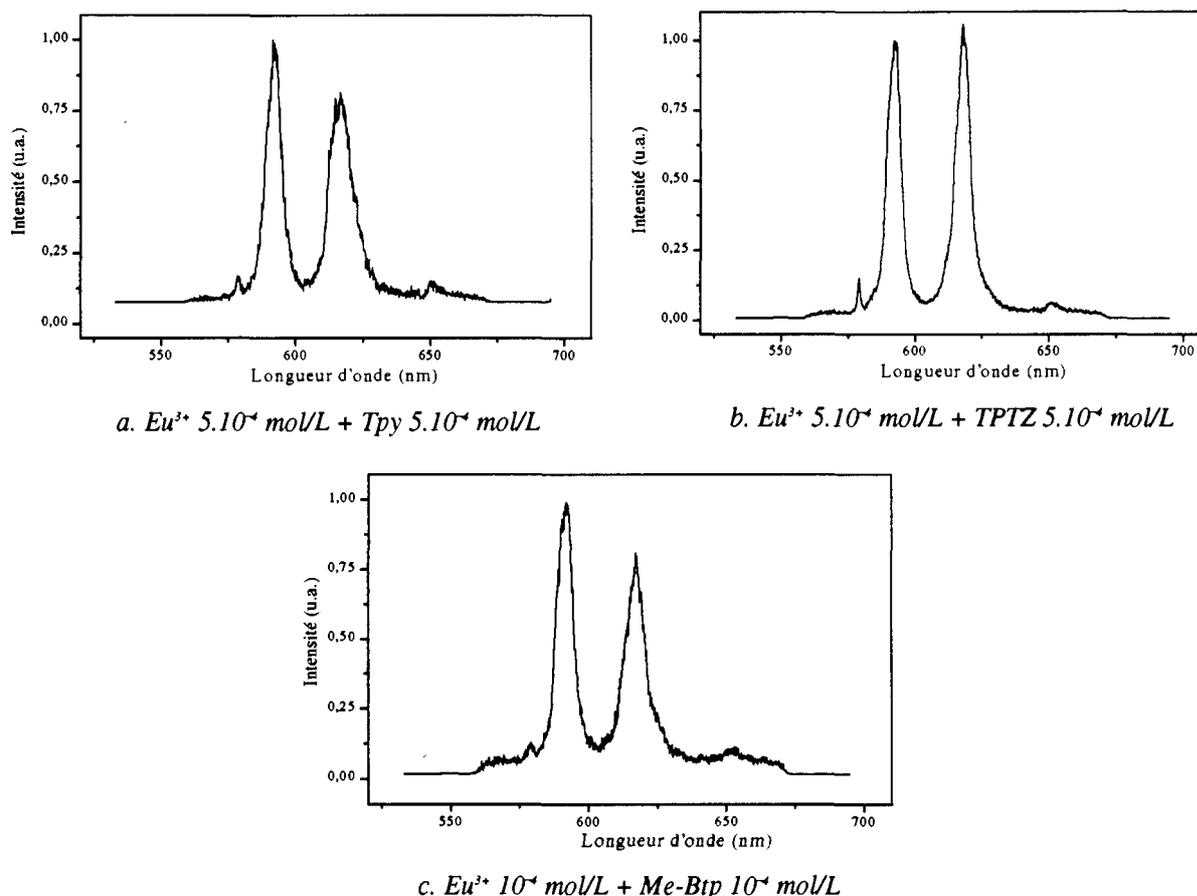


Figure 24. Spectres d'émission de solutions de Eu^{3+} en présence de ligands polyazotés dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50 %vol.) enregistrés $0,5 \mu\text{s}$ après l'impulsion laser – $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

Les spectres d'émission de Eu^{3+} en présence de Tpy, TPTZ et Me-Btp présentent une raie à 580 nm correspondant à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. L'apparition de cette nouvelle raie indique que la symétrie pseudo-sphérique de l'environnement de l'ion en solution est brisée. En présence de ligand polyazoté, l'ion Eu^{3+} est donc soumis à un champ de symétrie plus basse.

II.3.b. Spectre d'émission des complexes formés

L'étude des spectres d'émission enregistrés $0,5 \mu\text{s}$ après l'impulsion laser a permis de mettre en évidence la complexation du cation europium(III) par les différents ligands polyazotés étudiés. Etant donnée la nature faible des interactions entre ligands polyazotés (donneurs mous) et cations lanthanides (acides durs), on peut supposer que, dans une solution contenant des quantités équivalentes de Eu^{3+} et d'un ligand polyazoté, le cation libre et le ou les complexes formés coexistent.

La SLRT permet d'isoler temporellement les spectres des espèces présentant des temps de vie du niveau émetteur de Eu^{3+} suffisamment différents. En effet, l'augmentation du délai entre l'impulsion laser et l'enregistrement du spectre d'émission permet d'éliminer la contribution d'espèces présentant des temps de vie courts.

La contribution d'une espèce à la fluorescence est négligeable à partir d'un délai correspondant à environ 7 fois le temps de vie de son niveau émetteur. En effet, si le déclin de fluorescence du niveau émetteur d'une espèce est décrit par :

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{Equation 40}$$

à $t = 7\tau$, on aura $I/I_0 = 0,1\%$.

Le temps de vie du niveau émetteur de Eu^{3+} non complexé dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50% vol.) étant de l'ordre de $118 \mu\text{s}$, les spectres d'émission des solutions $\text{Eu} + \text{ligand polyazoté}$ ont été enregistrés après un délai de $800 \mu\text{s}$. Ceci doit permettre d'isoler temporellement les spectres des complexes formés.

La Figure 25 présente les spectres d'émission obtenus dans ces conditions pour les solutions de Eu^{3+} en présence de Tpy, TPTZ et Me-Btp, pour des concentrations équimolaires de cation et de ligand.

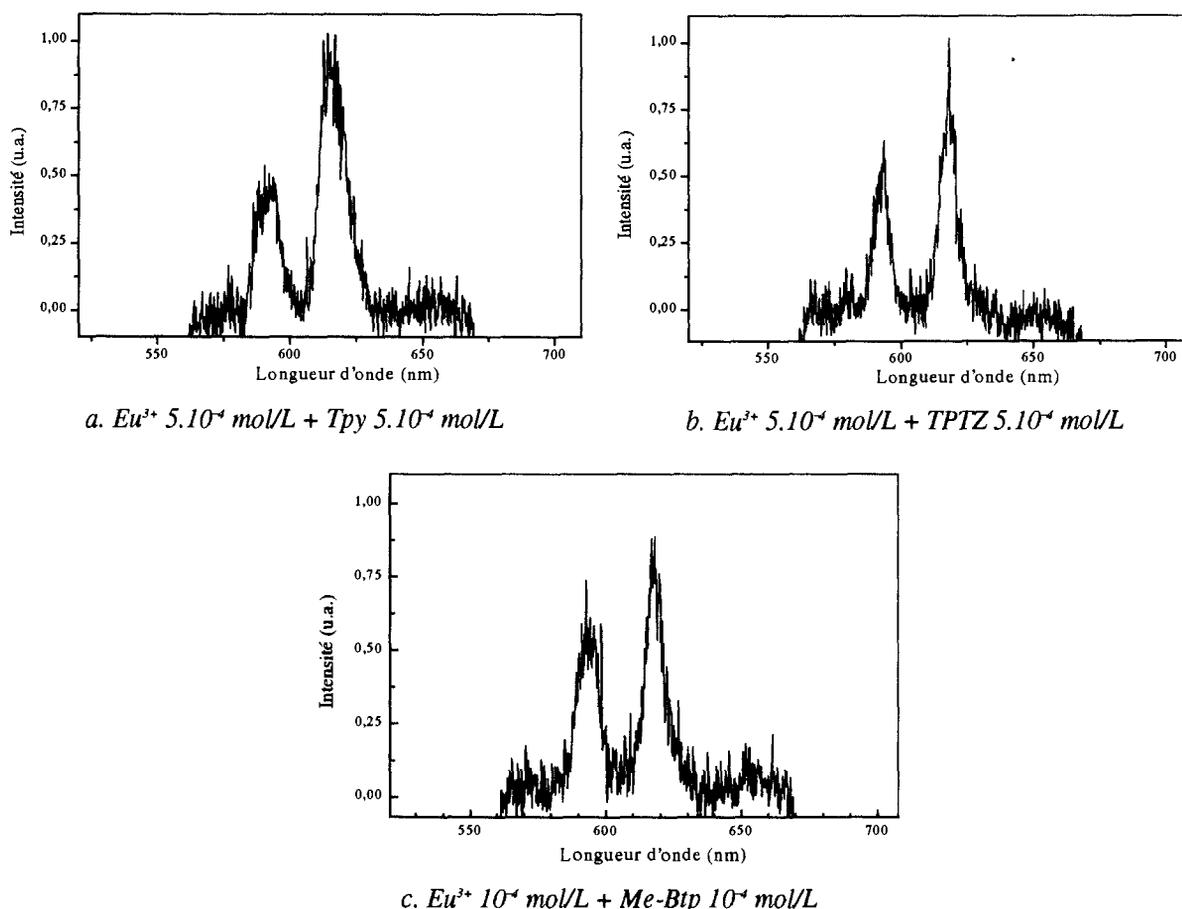


Figure 25. Spectres d'émission de solutions de Eu^{3+} en présence de ligands polyazotés dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50% vol.) enregistré $800 \mu\text{s}$ après l'impulsion laser - $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

Les spectres enregistrés avec un retard de $800 \mu\text{s}$ présentent un rapport signal/bruit très faible, dus à la faible intensité de la fluorescence à ce temps. Le rapport d'intensité des raies à 592 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) et à 616 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) est beaucoup plus faible que celui observé sur le spectre enregistré $0,5 \mu\text{s}$ après l'impulsion laser (il est même inversé dans le cas de Tpy et Me-Btp). La contribution relative à la fluorescence des espèces présentes en solution est différente pour un délai de $0,5 \mu\text{s}$ et pour un délai de $800 \mu\text{s}$. La diminution du rapport d'intensité montre

que la fluorescence de l'ion libre est négligeable pour ce délai d'enregistrement et que les espèces qui fluorescent sont des complexes Eu - ligand azoté.

L'enregistrement du spectre d'émission de ces solutions avec des délais plus élevés montre que le spectre conserve le même rapport I_{592}/I_{616} et que la fluorescence s'éteint pour des délais supérieurs à 1 200 μs quelle que soit la concentration du ligand azoté. La contribution relative à la fluorescence de chacun des complexes métalliques reste donc constante pour un délai d'enregistrement supérieur à 800 μs . Ces complexes semblent donc posséder des temps de vie du niveau émetteur de l'euporium(III) comparables, donc le nombre d'hydratation du cation dans ces complexes est voisin.

Si l'on suppose que la complexation de l'euporium(III) par les ligands Tpy, TPTZ et Me-Btp se fait de manière tridendate et en sphère interne, le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination du cation doit diminuer d'environ 3 à chaque fois qu'une molécule de ligand est coordonnée. Deux complexes différents de Eu(III) avec un même ligand polyazoté doivent donc posséder des nombres d'hydratation suffisamment différents pour être discriminés par le temps de vie du niveau émetteur de Eu(III). On peut donc faire l'hypothèse de la formation d'un seul complexe Eu-Tpy, Eu-TPTZ ou Eu-Me-Btp dans les conditions de concentrations utilisées.

Contrairement aux ligands Tpy et TPTZ, des caractéristiques différentes de celles énoncées ci-dessus apparaissent sur les spectres correspondant à des concentrations plus importantes de Me-Btp (supérieures à 10^{-3} mol/L). Le spectre d'émission d'une solution contenant $\text{Eu}^{3+} 10^{-4}$ mol/L + Me-Btp $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L a été enregistré, dans des conditions identiques, pour des délais compris entre 0,5 μs et 800 μs .

La Figure 26 indique que le spectre d'émission de la solution contenant 25 fois plus de ligand que d'euporium, enregistré avec un délai de 800 μs , présente un rapport signal sur bruit largement plus important que dans le cas de la solution contenant une quantité équimolaire de cation et de ligand. Il existe donc en solution des espèces métalliques nouvelles, possédant des temps de vie plus longs.

L'augmentation progressive du délai d'enregistrement révèle une déconvolution progressive de la bande à 592 nm. La raie à 580 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) est présente sur le spectre d'émission à 0,5 μs , mais disparaît lorsque le délai augmente. Ceci est visible sur le zoom, par comparaison avec l'intensité de la raie à 650 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$).

Ces différentes caractéristiques permettent de faire l'hypothèse d'une symétrie relativement haute pour le ou les complexes métalliques supplémentaires, formés avec Eu^{3+} en présence d'un excès suffisant de Me-Btp.

L'enregistrement du spectre d'émission de la solution $\text{Eu}^{3+} 10^{-4}$ mol/L + Me-Btp $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L avec un délai plus élevé (1 200 μs) montre la persistance de la fluorescence (cf. Figure 27). Une des espèces présentes en solution possède donc un temps de vie relativement long. Le rapport d'intensités I_{592}/I_{616} obtenu sur les spectres enregistrés avec des délais encore plus longs conserve la même valeur que celle obtenue pour un délai de 1 200 μs .

Ainsi, on peut supposer la formation d'au moins deux complexes successifs Eu(III)-Me-Btp dans le mélange MeOH/H₂O considéré, le second n'apparaissant que pour des concentrations élevées de ligand azoté.

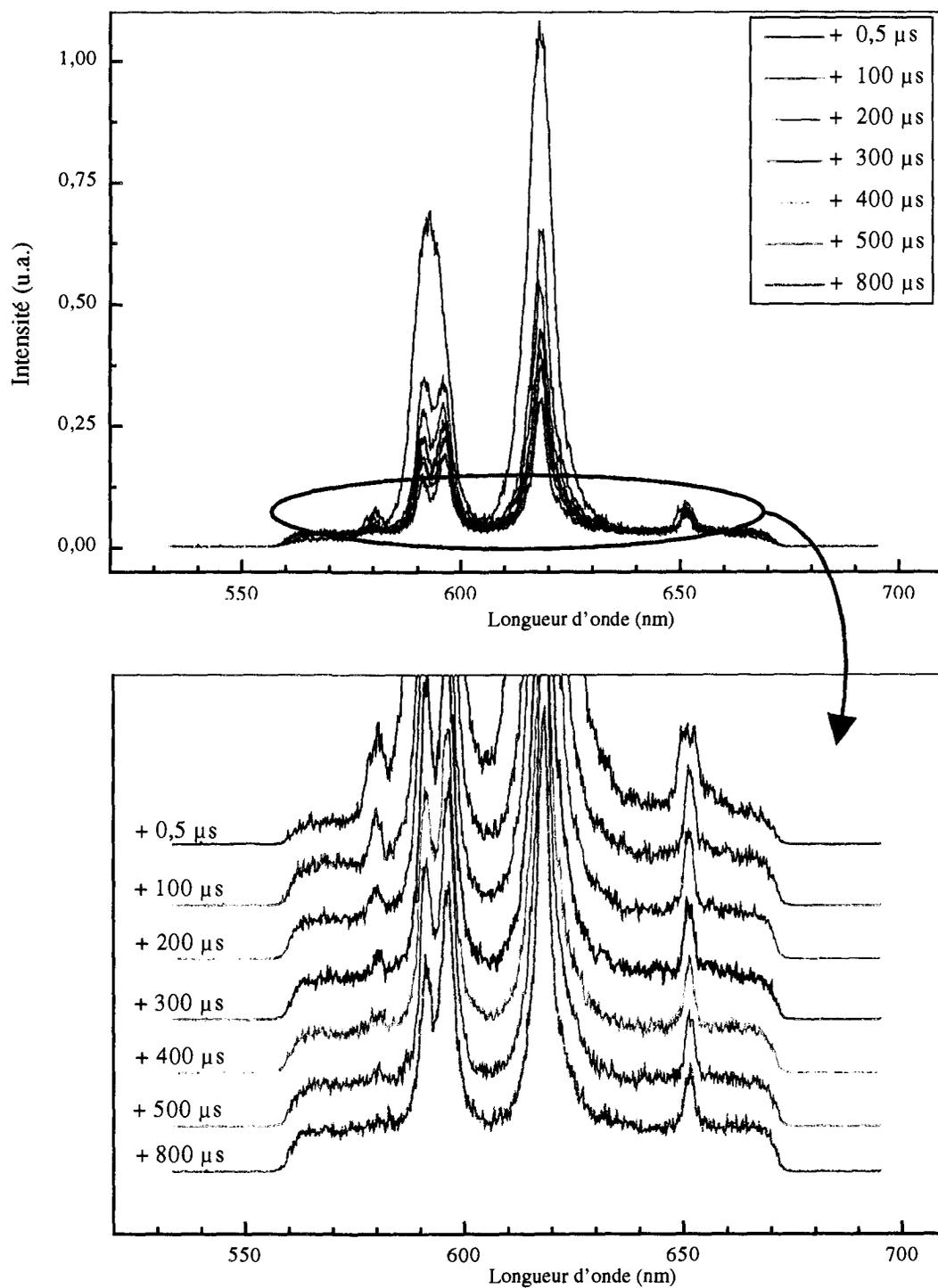


Figure 26. Spectres d'émission d'une solution de Eu^{3+} 10^{-4} mol/L + Me-Btp $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L dans MeOH/H₂O (50/50 %vol.) en fonction du délai d'enregistrement - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

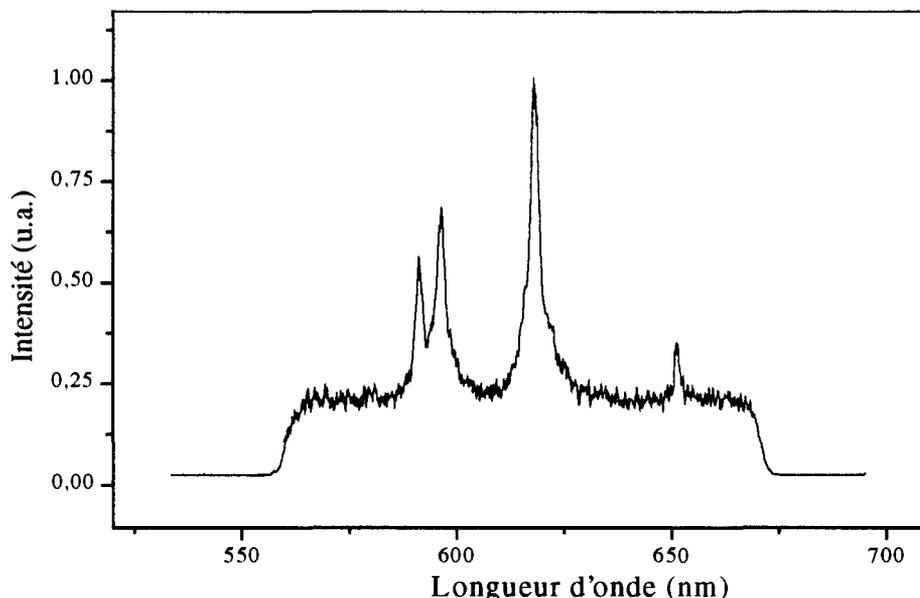


Figure 27. Spectre d'émission d'une solution contenant $\text{Eu}^{3+} 10^{-4} \text{ mol/L} + \text{Me-Btp } 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50 %vol.) enregistré 1 200 μs après l'impulsion laser - $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

Comme nous allons le présenter maintenant, l'analyse des déclin de fluorescence de ces différentes solutions nous a permis de préciser la stœchiométrie des divers complexes formés en solution par Tpy, TPTZ et Me-Btp avec le cation Eu^{3+} .

II.3.c. Déclin de fluorescence

Le déclin de fluorescence a été enregistré pour des solutions de cation europium(III) dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50% vol.) en milieu perchlorate contenant différentes concentrations de Tpy, de TPTZ ou de Me-Btp.

Les Figure 28 et Figure 29 représentent les courbes du déclin de fluorescence obtenues pour des solutions contenant Eu^{3+} et Tpy ou TPTZ en concentrations équimolaires.

Lorsqu'il est possible d'ajuster la courbe du déclin de fluorescence d'une solution à l'aide d'une somme de deux fonctions exponentielles du type :

$$I = A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} \quad \text{Equation 41}$$

où I est l'intensité de la fluorescence, t le temps auquel on fait l'acquisition, la présence de deux environnements différents pour l'ion métallique peut être avancée. A_1 et A_2 sont alors les facteurs pré-exponentiels, τ_1 et τ_2 les temps de vie de chacune des espèces présentes. Ceci se traduit par l'ajustement de la courbe $\log(I) = f(t)$ avec une combinaison de deux équations de droite.

Dans la pratique, l'ajustement d'une courbe de déclin de fluorescence avec la somme de deux exponentielles est relativement complexe, même si deux espèces sont présentes en solution. Il faut en effet que les temps de vie du niveau émetteur de l'europium soient suffisamment différents pour chacune des deux espèces métalliques. Il faut également que les

espèces soient présentes en quantité comparable dans la solution (si l'on considère que leurs rendements de fluorescence sont similaires), pour pouvoir les distinguer. Ces contraintes limitent donc la détermination des temps de vie des deux espèces métalliques, mises en évidence par les spectres d'émission.

Cependant, les courbes de déclin représentées sur les Figure 28 et Figure 29 ont pu être ajustées par une somme de deux exponentielles, ce qui indique la présence en solution de deux espèces d'euporium(III). L'une d'elle est le métal totalement hydraté. La formation d'un seul complexe de Eu^{3+} avec la Tpy et la TPTZ dans les conditions choisies a donc été observée.

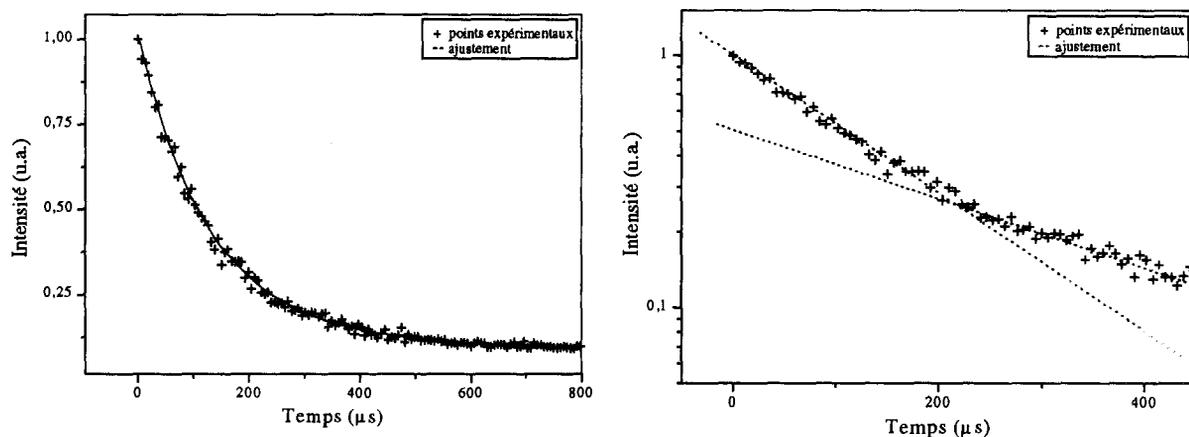


Figure 28. Déclin de fluorescence d'une solution contenant $\text{Eu}^{3+} 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + \text{Tpy} 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - milieu perchlorate

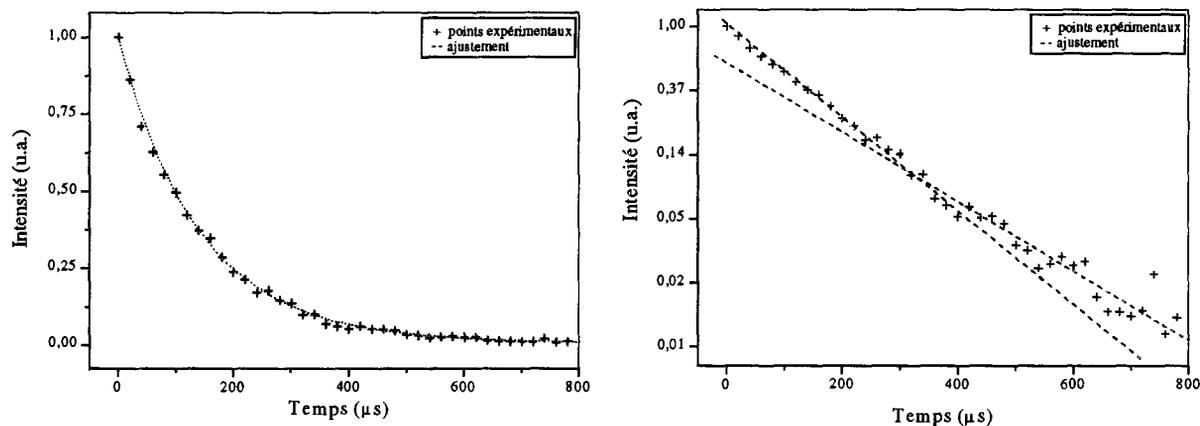


Figure 29. Déclin de fluorescence d'une solution contenant $\text{Eu}^{3+} 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + \text{TPTZ} 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

Dans le cas des solutions $\text{Eu}^{3+} + \text{Me-Btp}$, l'allure des spectres d'émission nous a permis de supposer la formation de deux complexes, dont l'un n'est présent que pour des rapports élevés ligand/métal. L'allure des déclins de fluorescence ont permis de confirmer cette hypothèse.

En effet, le temps de vie du premier complexe a tout d'abord été déterminé à partir du déclin de fluorescence de solutions contenant des concentrations relativement faibles de Me-Btp. La courbe représentée sur la Figure 30 a ainsi été ajustée avec une somme de deux

exponentielles, confirmant la présence de deux environnements différents pour Eu^{3+} (Eu(III) libre et Eu(III) complexé) de temps de vie respectifs τ_1 et τ_2 .

Le temps de vie du second complexe a ensuite été évalué à partir du déclin de fluorescence d'une solution correspondant à un rapport $[\text{Me-Btp}]/[\text{Eu(III)}]$ plus élevé. La courbe de la Figure 31 a été ajustée par une somme de deux exponentielles, car on peut supposer que la concentration d'euporium non complexé est négligeable dans ce cas. Le temps de vie τ_2 a ainsi été confirmé et celui du second complexe, τ_3 , a été déterminé.

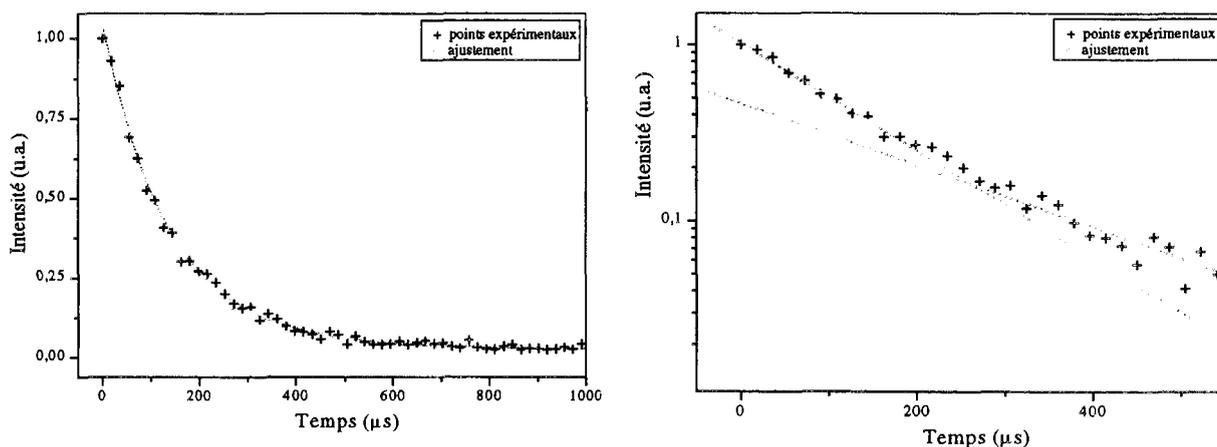


Figure 30. Déclin de fluorescence d'une solution contenant $\text{Eu}^{3+} 10^{-4} \text{ mol/L} + \text{Me-Btp } 5.10^{-4} \text{ mol/L}$ dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

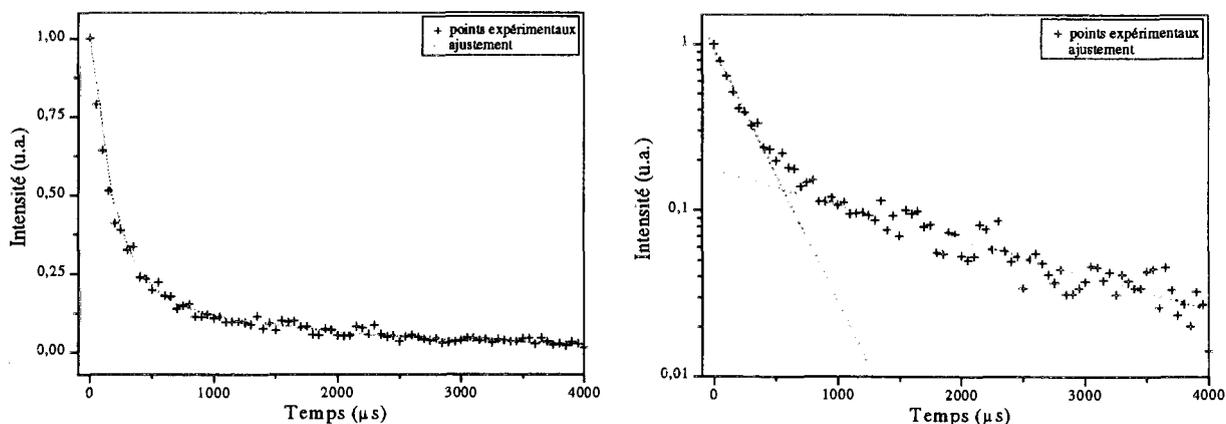


Figure 31. Déclin de fluorescence d'une solution contenant $\text{Eu}^{3+} 10^{-4} \text{ mol/L} + \text{Me-Btp } 2,5.10^{-3} \text{ mol/L}$ dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

Les temps de vie correspondant à chacune des espèces d'euporium(III), ainsi que leur nombre d'hydratation en sphère interne, calculé à partir de l'Equation 39, sont rassemblés dans le Tableau 10.

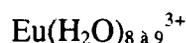
Horrocks *et al.* [17] ont montré que le ligand Tpy n'intervenait pas dans les processus de désexcitation de Eu(III) en milieu chlorure. On peut donc considérer que seules les molécules d'eau sont responsables de la variation du temps de vie de l'état excité de l'euporium(III). Ceci confirme la validité de l'Equation 39 dans le cas de mélange $\text{Eu}^{3+} + \text{Tpy}$, et par extension $\text{Eu}^{3+} + \text{TPTZ}$ et $\text{Eu}^{3+} + \text{MeBtp}$.

		τ_1 (ms) $\pm 10\%$	N(H ₂ O) $\pm 0,5$	τ_2 (ms) $\pm 10\%$	N(H ₂ O) $\pm 0,5$	τ_3 (ms) $\pm 10\%$	N(H ₂ O) $\pm 0,5$
Tpy		0,118	8,6	0,200	5,0	—	—
TPTZ		0,118	8,6	0,177	5,6	—	—
Me-Btp		0,118	8,6	0,191	5,2	1,9	0,3

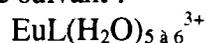
Tableau 10. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne des espèces présentes dans des solutions contenant Eu³⁺ et un ligand polyazoté dans MeOH/H₂O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Ces résultats montrent la présence simultanée, en solution, pour chacun des ligands polyazotés étudiés :

↳ d'euporium(III) solvaté par 8 à 9 molécules d'eau, donc non complexé par le ligand azoté. Dans ce cas, le cation se trouve dans une symétrie pseudo-sphérique. Il peut être représenté par :



↳ d'euporium(III) ne contenant plus que 5 à 6 molécules d'eau dans sa sphère interne de coordination. Cette espèce, qui est déjà présente pour des quantités équimolaires de métal et de ligand, correspond au complexe ML. Puisque trois molécules d'eau sont chassées, la complexation par le ligand polyazoté se fait de manière tridentate. Le complexe est dit *de sphère interne*. La présence de la raie correspondant à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sur le spectre d'émission indique la perte de symétrie pseudo-sphérique rencontrée pour l'euporium solvaté uniquement par l'eau. Le cation se trouve donc engagé dans une symétrie assez basse (C_s, C_n ou C_{nv}). Ceci nous conduit au complexe suivant :



Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Horrocks *et al.* [17]. Ces auteurs ont montré la formation d'un complexe $[\text{EuTpyCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en milieu chlorure, relativement plus complexant qu'un milieu perchlorate.

Dans le cas de la Me-Btp, un troisième environnement peut exister dans le mélange MeOH/H₂O :

↳ l'euporium(III) avec 0 à 1 molécule d'eau en première sphère, c'est-à-dire complexé par trois molécules de ligand tridentate. Ce complexe est également *de sphère interne*. La disparition de la raie correspondant à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sur le spectre d'émission indique que l'ion Eu³⁺ se trouve dans une symétrie relativement haute. Ces caractéristiques permettent de faire l'hypothèse de la formation du complexe $\text{Eu}(\text{Me-Btp})_3^{3+}$, où toutes les molécules d'eau ont été chassées de la première sphère de coordination du cation.

Une stœchiométrie de ce type a été mise en évidence par Hudson *et al.* [Madic, 1999 #254] dans un complexe du gadolinium(III) avec EtBtp (homologue de Me-Btp dans laquelle

les groupements méthyle sont remplacés par des groupements éthyle) en milieu nitrate. Dans la structure cristalline, présentée sur la Figure 32, le cation se trouve dans une symétrie d'axe 3.

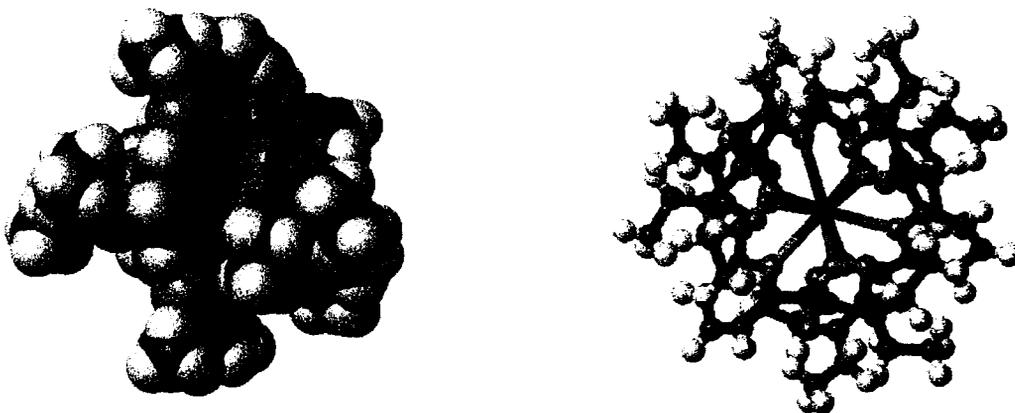


Figure 32. Structure du cation $Gd(EtBtp)_3^{3+}$

Dans les conditions d'étude choisies, le complexe 1:2 n'est observé pour aucun des ligands envisagés. Il doit probablement exister en solution dans le cas de la Me-Btp, mais en quantités trop faibles pour être détecté. Les complexes ML et ML_3 semblent donc plus stables.

II.3.d. Détermination des constantes de complexation

La méthode proposée par Dobbs *et al.* [81], détaillée au paragraphe I de ce chapitre, à été appliquée à la complexation de Eu^{3+} par Tpy, TPTZ et Me-Btp.

Les spectres d'émission de différentes solutions, contenant une concentration constante de perchlorate d'euporium(III) et des concentrations variables de ligands polyazotés dans le mélange MeOH/H₂O (50/50%vol.), ont été enregistrés 0,5 μ s après l'impulsion laser. Leur variation est représentée sur les Figure 33, Figure 35 et Figure 37.

On observe l'augmentation de l'intensité de la bande à 616 nm avec la concentration de ligand, indiquant la complexation progressive par le ligand polyazoté des ions Eu^{3+} .

Les rapports d'intensité R des bandes à 592 nm et 616 nm sont représentés en fonction des concentrations initiales de ligand sur les Figure 34, Figure 36 et Figure 38. Dans le cas de la Me-Btp, seuls sont représentés les rapports d'intensité correspondant à des rapports [Me-Btp]/[Eu(III)] inférieurs à 10, afin de limiter la formation du complexe $EuMe-Btp_3^{3+}$.

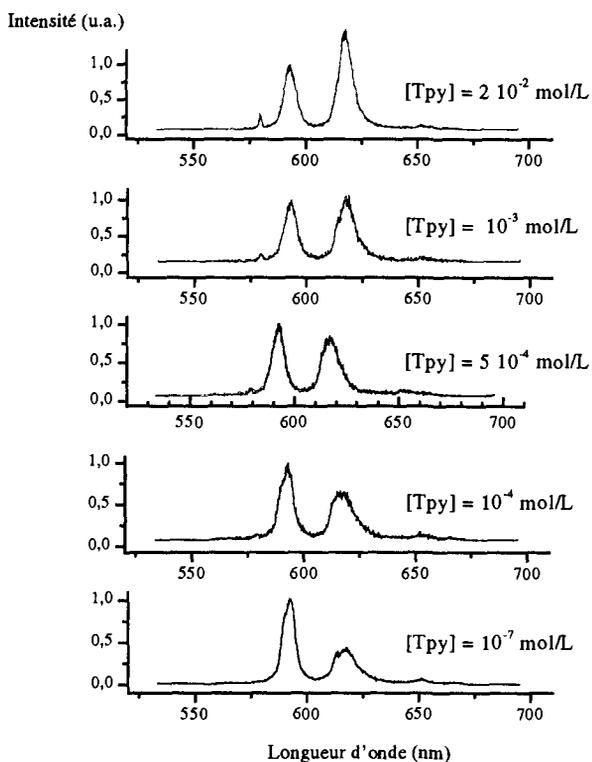


Figure 33. Spectre d'émission (délai de 0,5 μ s) de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L pour différentes concentrations de Tpy dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

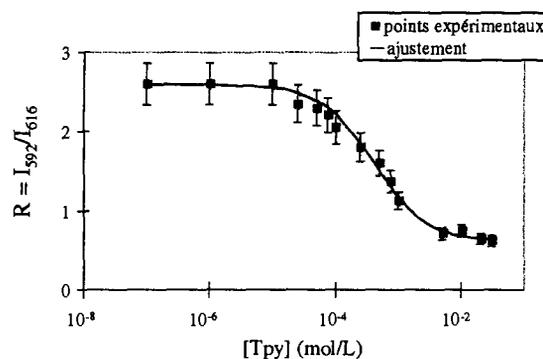


Figure 34. Variation du rapport d'intensité des bandes d'émission de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L à 592 nm et 616 nm pour différentes concentrations de Tpy dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

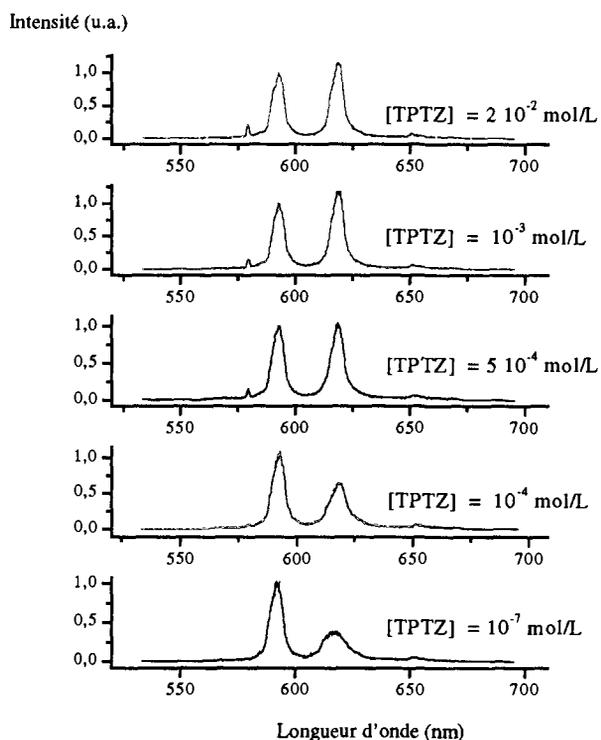


Figure 35. Spectre d'émission délai de 0,5 μ s) de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L pour différentes concentrations de TPTZ dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

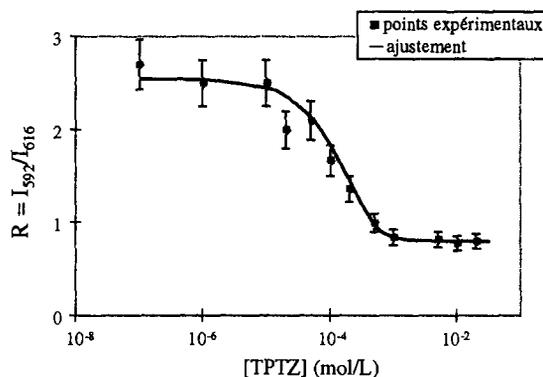


Figure 36. Variation du rapport d'intensité des bandes d'émission de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L à 592 nm et 616 nm pour différentes concentrations de TPTZ dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

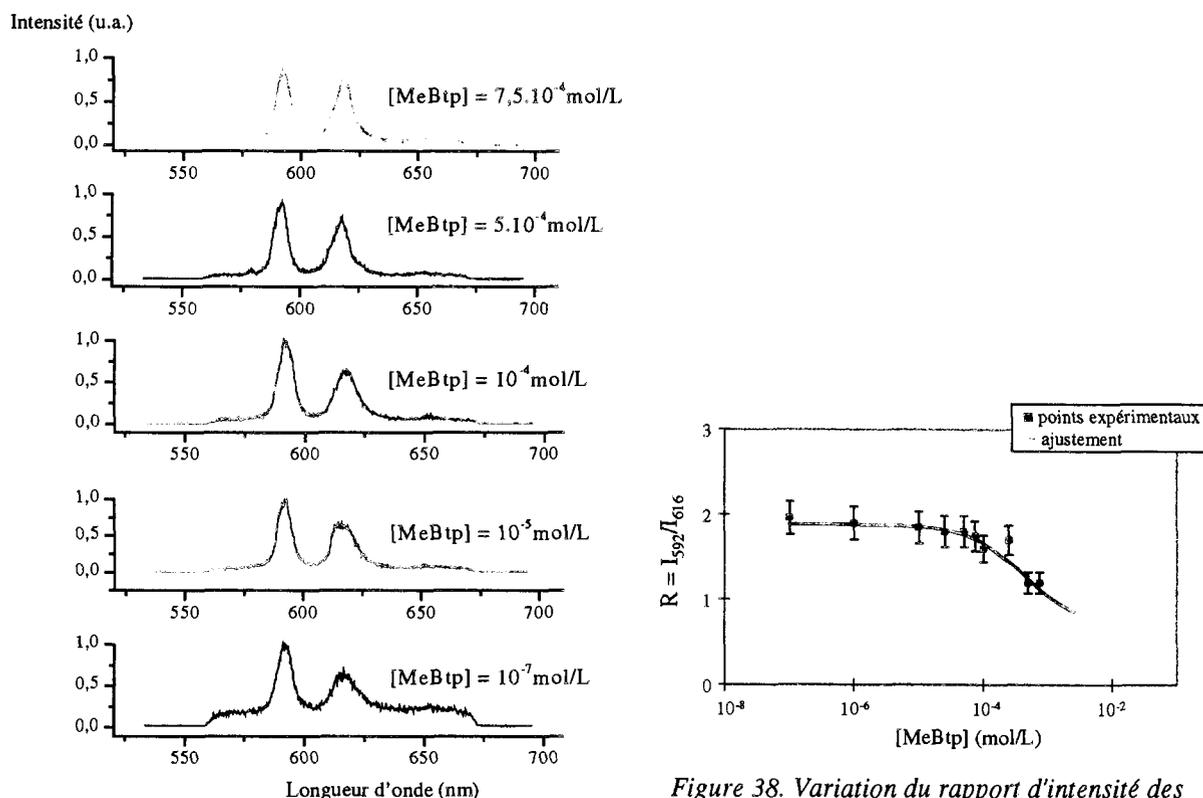


Figure 37. Spectre d'émission (délai de $0,5 \mu\text{s}$) de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L pour différentes concentrations de Me-Btp dans MeOH/H₂O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Figure 38. Variation du rapport d'intensité des bandes d'émission de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L à 592 nm et 616 nm pour différentes concentrations de Me-Btp dans MeOH/H₂O (50/50%vol.) - pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Les courbes théoriques correspondantes sont optimisées par une méthode des moindres carrés, et permettent de déterminer la constante de formation des complexes EuL^{3+} pour Tpy, TPTZ et Me-Btp (cf. Tableau 11). La méthode de Dobbs ne permet pas de déterminer les constantes de formation des complexes supérieurs, ML_n .

		$\log K_1(\text{Eu}^{3+})$
Tpy		2,9
TPTZ		4,4
Me-Btp		3,0

Tableau 11. Constantes de complexation de Eu^{3+} par des ligands azotés dans le mélange MeOH/H₂O (50/50%vol.) en milieu perchlorate, température ambiante

La première constante de complexation de Eu^{3+} par la TPTZ en milieu MeOH/H₂O (50/50%vol.) est supérieure à celle obtenue dans le cas de la Tpy et de Me-Btp. Le complexe EuTPTZ^{3+} ainsi formé est donc le plus stable.

II.3.e. Influence du pH sur la complexation

Le spectre d'émission d'une solution contenant des concentrations constantes de Eu^{3+} et de ligand azoté dans le milieu $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) a été enregistré pour différentes valeurs du pH, ajustées avec de l'acide perchlorique.

La Figure 39 représente les variations du spectre d'émission, enregistré après un délai de 0,5 μs , d'une solution de cation Eu^{3+} et de Tpy en fonction du pH.

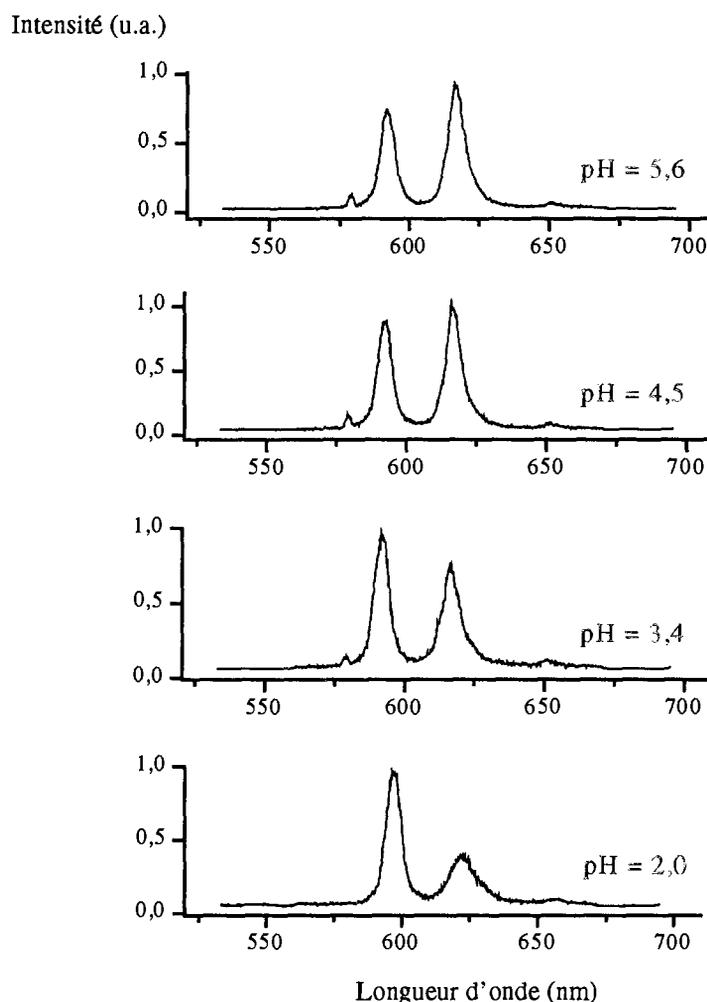


Figure 39. Variation du spectre d'émission d'une solution Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L + Tpy $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50%vol.) en fonction du pH

Lorsque le pH de la solution diminue, on observe une augmentation du rapport d'intensité $R = I_{590}/I_{616}$ indiquant la "décomplexation" progressive des ions Eu^{3+} présents en solution. En effet, il y a compétition entre le proton et le cation métallique au niveau de sites de complexation du ligand polyazoté, qui a tendance à se protoner en milieu acide. L'intensité de la raie à 580 nm diminue peu à peu, ce qui montre que l'environnement de l'euprium(III) se rapproche d'un champ de symétrie relativement élevée. Le spectre d'émission obtenu pour un pH de 2,0 correspond au spectre enregistré pour une solution de Eu^{3+} sans ligand.

Cette étude de la compétition entre le cation Eu^{3+} et le proton devrait permettre de déterminer la valeur de la première constante de protonation du ligand. Elle n'a pas été conduite à son terme faute de temps.

III. Conclusion

Cette étude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps a mis en évidence la formation des complexes de Eu^{3+} avec trois ligands polyazotés, Tpy, TPTZ et Me-Btp. Les spectres d'émission des différentes espèces en solution ont pu être isolés de manière temporelle. La mesure du temps de vie du niveau émetteur de Eu^{3+} dans les différents environnements a permis de déterminer le nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination pour chacun des complexes formés. Ceci nous a conduit aux stœchiométries suivantes :

- $\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{ à } 6^{3+}$ où L = Tpy, TPTZ ou Me-Btp,
- EuL_3^{3+} où L = Me-Btp

La Me-Btp présente donc plus d'affinité pour Eu^{3+} que Tpy et TPTZ dans les conditions étudiées, puisqu'elle forme un complexe ML_3 plus stable. Ce complexe a été obtenu en milieu perchlorate, non complexant. Cette stœchiométrie a déjà été mise en évidence dans la littérature pour d'autres ligands polyazotés, mais uniquement en présence d'anions perchlorate, qui favorisent leur formation. C'est par exemple le cas avec la Tpy dans l'acétonitrile [83, 84].

La détermination des premières constantes de complexation de l'euporium(III) par ces différents ligands, à partir du rapport d'intensité de deux raies d'émission, dont l'une est hypersensible, a permis de mettre en évidence une plus grande stabilité du complexe $\text{Eu}(\text{TPTZ})^{3+}$ par rapport aux deux complexes EuTpy^{3+} et EuMe-Btp^{3+} .

Chapitre 3. Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Ce chapitre est consacré à la détermination par spectrophotométrie d'absorption UV-visible des constantes de protonation des ligands polyazotés présentés dans le Tableau 6, ainsi que des constantes de complexation de trois cations représentatifs des lanthanides(III) et de l'américium(III) avec ces mêmes ligands.

L'étude par SLRT menée dans le chapitre précédent a révélé des informations fondamentales sur la structure des espèces en solution. La spectrophotométrie UV-visible va maintenant nous permettre d'aller plus loin dans l'étude de la complexation des ions lanthanide(III) et actinide(III) par ces ligands polyazotés.

Une partie des expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées par S. AIRVAULT, stagiaire de l'INSA de Rouen.

I. Principe

I.1. Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption d'une espèce permet d'obtenir des informations importantes sur son environnement proche. C'est cette propriété qui est utilisée pour étudier la protonation et la complexation des ligands polyazotés.

L'absorbance A d'une solution contenant une ou plusieurs espèces absorbantes, à une longueur d'onde donnée, est définie selon la loi de Beer-Lambert par l'Equation 42 :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_i \epsilon_i C_i l \quad \text{Equation 42}$$

où I_0 et I sont respectivement les intensités lumineuses des radiations incidentes et transmises, ϵ_i le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i ($L/mol/cm$), C_i la concentration molaire de l'espèce i (mol/L) et l l'épaisseur de la solution traversée (cm).

Les spectres d'absorption de solutions contenant deux espèces absorbantes X et Z , avec $[X] + [Z] = \text{constante}$, peuvent présenter une longueur d'onde λ caractéristique pour laquelle $\epsilon_X(\lambda) = \epsilon_Z(\lambda)$. Ce point π est appelé *point isobestique* (cf. Figure 40).

Lorsque tous les spectres enregistrés passent par un point isobestique, on peut raisonnablement s'attendre à la présence de seulement deux espèces absorbantes.

En revanche, si les spectres enregistrés présentent des points d'intersections, mais qu'il n'existe pas de point isobestique, on doit s'attendre à la présence d'au moins trois espèces

absorbantes dans l'ensemble des solutions. Cependant, il est impossible d'en déterminer le nombre exact par simple observation de l'allure des spectres.

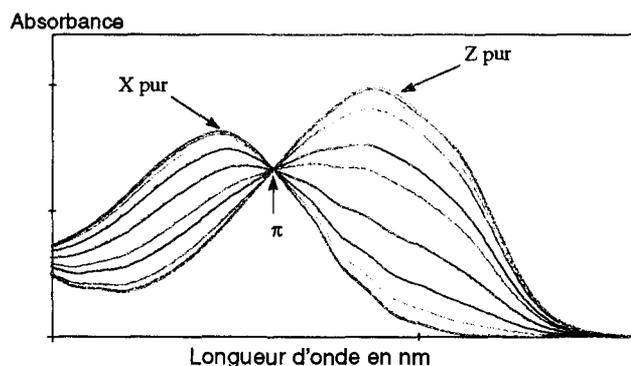


Figure 40. Point isobestique

I.2. Traitement mathématique des données

La chimométrie permet de traiter des systèmes chimiques complexes avec des outils mathématiques. Elle se divise en deux grands domaines :

- ↳ l'optimisation de procédés ou de protocoles analytiques (les plans d'expérience),
- ↳ l'interprétation de données complexes.

Le deuxième domaine inclut l'extraction d'informations de données spectrométriques (IR, UV, etc.), comme la détection d'impuretés ou de proportions de composés dans des mélanges. Les techniques utilisées découlent de l'algèbre linéaire : analyse factorielle, régressions linéaires multiples, etc.

C'est une approche de ce type que nous avons choisie pour interpréter les spectres d'absorption expérimentaux et déterminer les constantes de protonation et de complexation des ligands polyazotés présentés plus haut. En effet, dans ce cas, les modifications spectrales ne peuvent pas être exploitées de manière classique, et ce pour plusieurs raisons :

- plusieurs espèces absorbent simultanément dans le même domaine spectral,
- les modifications spectrales sont parfois trop faibles pour pouvoir être exploitées à longueur d'onde fixe,
- les spectres de référence des différentes espèces ne sont pas connus,
- il n'existe en général pas de longueur d'onde caractéristique de chacune des espèces.

Le traitement mathématique utilisé a pour but de déterminer les absorbances théoriques pour chaque longueur d'onde et pour chaque concentration, à partir de la loi de Beer-Lambert, de la définition des constantes d'équilibre (protonation et/ou complexation) et des équations de conservation des masses (bilans-matières).

La matrice expérimentale des absorbances A est décomposée en un produit de deux matrices, la matrice des coefficients d'absorption des différentes espèces E et la matrice de leurs concentrations C , à la longueur du trajet optique près.

$$[A] = \epsilon \times [E] \times [C]$$

Equation 43

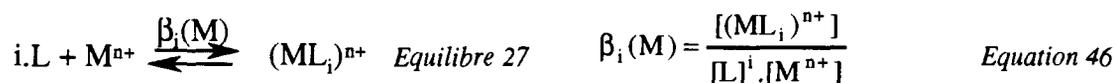
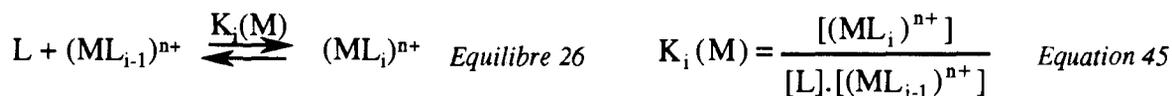
L'allure du faisceau de spectres expérimentaux, ainsi que les informations apportées par la SLRT dans le cas de la complexation de Eu^{3+} par les ligands polyazotés, renseignent sur le nombre d'espèces absorbantes en solution. Il est alors possible de déterminer avec fiabilité les équilibres mis en jeu. La matrice C peut ainsi être paramétrée avec les constantes de formation des différentes espèces.

Ces paramètres sont ensuite optimisés et la matrice des coefficients d'absorption ajustée, à l'aide d'une régression linéaire des moindres carrés, jusqu'à ce que le produit des deux matrices reproduise au mieux la matrice des absorbances expérimentales.

Ce traitement mathématique, allié à l'outil informatique, permet de travailler sur une gamme de longueurs d'onde assez large (jusqu'à 500 nm) et donc d'utiliser toutes les données expérimentales fournies par le spectrophotomètre.

II. Détermination des constantes de protonation et de complexation

Les constantes apparentes de protonation et de complexation, dont les définitions sont rappelées ci-dessous, sont déterminées dans un milieu chlorure, non absorbant dans la gamme de longueurs d'ondes étudiée. Les ions nitrate ont dû être écartés de cette étude, car ils absorbent fortement dans la région de l'UV.



II.1. Constantes de protonation des ligands polyazotés

La détermination des constantes de protonation des ligands polyazotés est réalisée sur la base de la modification du spectre d'absorption UV du ligand en fonction de l'activité du proton (ou plutôt du pH) dans la solution.

II.1.a. Détermination des constantes de protonation des ligands polyazotés dans un mélange MeOH/H₂O (76/24 % vol.)

La Figure 41 représente, dans le cas de la Tpy, les spectres d'absorption expérimentaux obtenus pour différentes valeurs du pH de la solution.

A pH neutre, le spectre d'absorption UV de la Tpy présente deux bandes, l'une à 283 nm et l'autre à 232 nm, correspondant à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des électrons des cycles

conjugués. La diminution du pH de la solution fait apparaître deux nouvelles bandes d'absorption principales, l'une à 324 nm, l'autre à 289 nm.

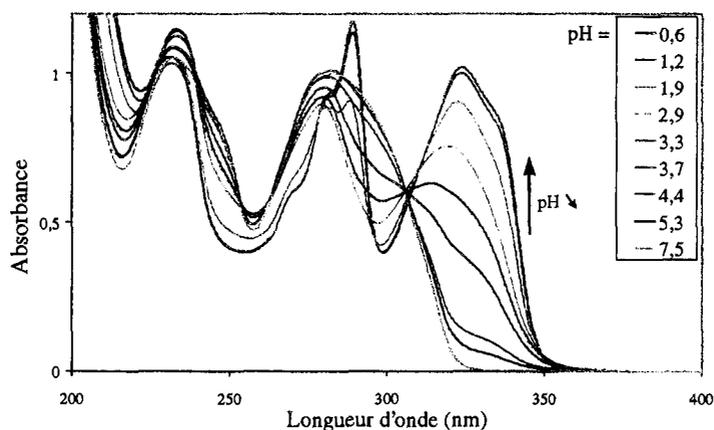


Figure 41. Variation du spectre d'absorption de la Tpy en fonction du pH
 $[Tpy]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), cellules de 1mm, 25°C

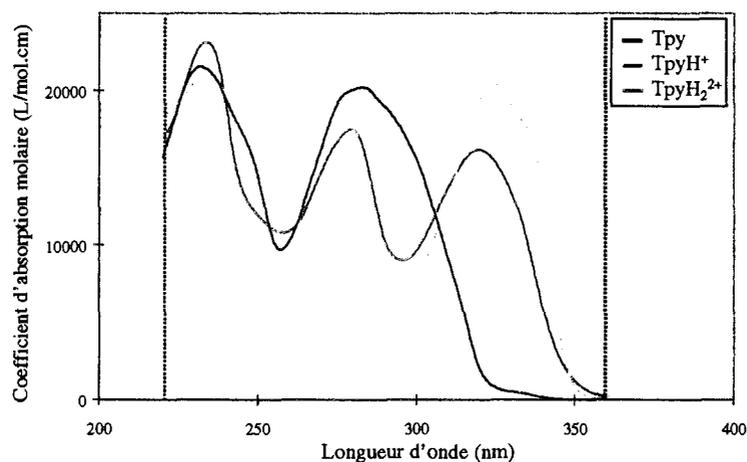


Figure 42. Spectres d'absorption des espèces Tpy, TpyH⁺ et TpyH₂²⁺
 $[Tpy]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

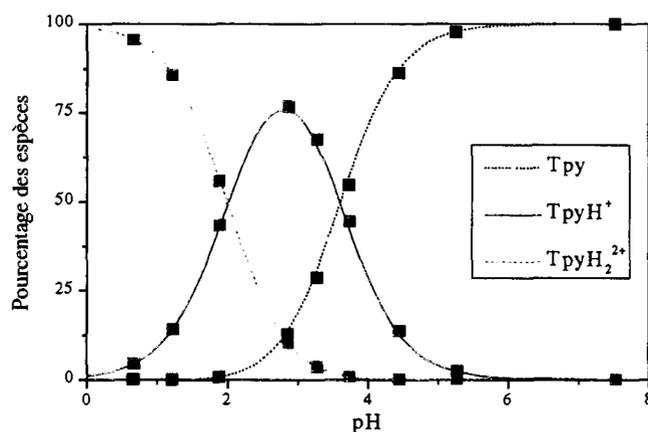


Figure 43. Diagramme de répartition des espèces de la Tpy en fonction du pH
 $[Tpy]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

L'absence de point isobestique montre que plus de deux espèces absorbantes apparaissent. L'hypothèse de deux espèces, Tpy monoprotonée et Tpy diprotonée, qui ont été mises en évidence par de nombreux auteurs [45, 73, 74], peut donc être retenue pour déterminer les constantes de protonation.

Le traitement mathématique a été réalisé dans la gamme de longueurs d'onde allant de 220 nm à 360 nm, dans laquelle les différentes espèces de Tpy absorbent. La limite inférieure a volontairement été fixée à 220 nm, longueur d'onde à partir de laquelle les ions chlorure commencent à absorber. L'existence de deux constantes pour le mélange MeOH/H₂O étudié a ainsi été confirmée, $K_1^H=3,6$ et $K_2^H=2,0$, ce qui permet de tracer les spectres d'absorption des trois espèces absorbantes (cf. Figure 42) et de construire le diagramme de répartition des espèces de la tpy présenté Figure 43.

❖ Localisation des sites de protonation de la Tpy

Une étude, réalisée au laboratoire par C. Berthon, par RMN sur ces trois espèces (Tpy libre, Tpy monoprotonée et Tpy diprotonée), en milieu nitrate dans le pyrrole, a permis de confirmer l'attribution des sites de protonation proposée par Nakamoto [45] et par Drew *et al.* [46].

Le spectre RMN ¹⁵N de la terpyridine libre présente un singulet à 79 ppm, correspondant à l'atome d'azote du cycle pyridine central, et un doublet à 77 ppm (couplage azote-proton par deux liaisons), correspondant aux atomes d'azote des cycles pyridine latéraux (cf. Annexe 5).

Le spectre de la Tpy monoprotonée n'indique pas de déplacement du signal de l'atome d'azote de la pyridine centrale, mais on note un déplacement du signal correspondant aux atomes d'azote des cycles latéraux. La première protonation a donc lieu sur un cycle latéral. Le doublet perd sa structure fine et se transforme en un pic large à 129 ppm, ce qui traduit l'existence d'un échange rapide du proton acide entre les deux cycles latéraux. Ces deux atomes d'azote doivent donc être suffisamment proches pour que l'échange ait lieu, ce qui confirme la configuration *cis,cis* de la Tpy monoprotonée (cf. Figure 44).

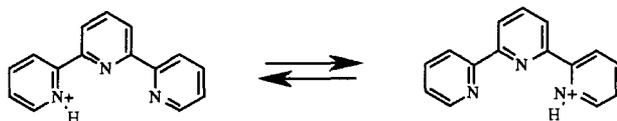


Figure 44. Terpyridine monoprotonée

Le spectre RMN ¹⁵N de la Tpy diprotonée fait apparaître un déplacement du signal des atomes des pyridines latérales deux fois plus important que dans le cas de la Tpy monoprotonée. En effet, le pic large correspondant est situé à 185 ppm. La seconde protonation est donc localisée sur le second cycle latéral, et il y a également échange rapide des deux protons portés par les deux atomes azote latéraux (cf. Figure 45).

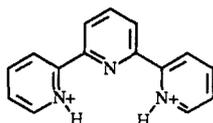


Figure 45. Terpyridine diprotonée

Les spectres d'absorption expérimentaux correspondant à chacun des autres ligands étudiés se trouvent en Annexe 6.

Le Tableau 12 regroupe les constantes de protonation de chacun des ligands polyazotés étudiés dans un mélange MeOH/H₂O (76/24 %vol.).

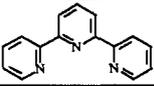
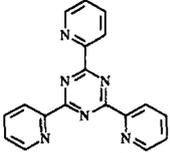
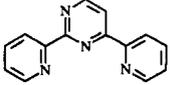
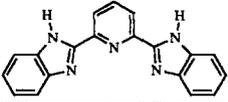
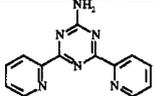
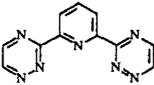
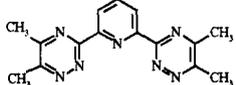
		$\log K_1^H$	$\log K_2^H$
Tpy		3,6	2,0
TPTZ		2,9	0,7
Pyr ₂ Pym		3,2	1,0
Bzimpy		4,5	1,8
ADPTZ		3,5	1,7
Btp		3,3	1,0
Me-Btp		1,8	< 0

Tableau 12. Constantes de protonation des différents ligands polyazotés dans MeOH/H₂O (76/24 %vol.), milieu chlorure, 25°C

Les logarithmes des premières constantes de protonation des différents ligands polyazotés étudiés s'échelonnent entre 4,5 et 1,8. Les erreurs liées à la détermination de ces constantes sont assez faibles, car les valeurs sont entièrement situées dans la gamme de pH pour laquelle on n'a noté aucune différence entre l'eau et le milieu MeOH/H₂O employé.

Les valeurs des logarithmes des secondes constantes de protonation sont toutes inférieures à 2,0 et doivent être considérées avec un peu plus de prudence, en particulier celles qui sont inférieures à 1. En effet, la technique utilisée permet de considérer des solutions dont le pH varie entre 0 et 7. Lorsque $\log K^H$ est trop proche des limites définies par cette gamme, la valeur déterminée est moins fiable. C'est en particulier le cas de la Me-Btp, pour laquelle on voit apparaître une espèce diprotonée, mais en quantités trop faibles pour pouvoir en déterminer la constante de stabilité dans les conditions étudiées. La méthode utilisée nous permet seulement de dire que la valeur de $\log K_2^H$ pour la Me-Btp est négative.

Une échelle relative de basicité peut être définie à partir des valeurs des premières constantes de protonation déterminées pour chacun des ligands polyazotés étudiés, dans le milieu méthanol/eau (cf. Figure 46).

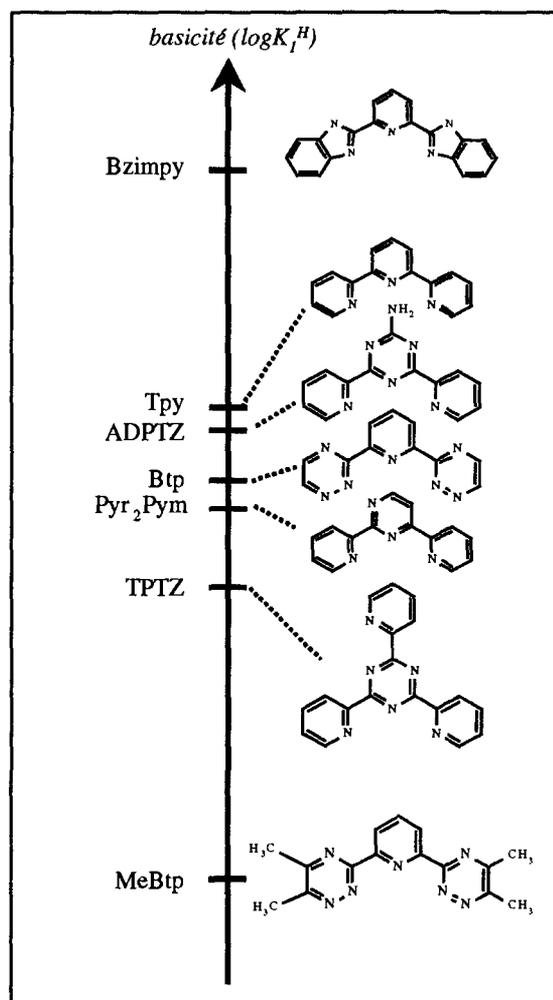


Figure 46. Echelle de basicité des ligands polyazotés aromatiques étudiés dans MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

♦ La Bzimpy apparaît comme la molécule la plus basique dans le milieu étudié, ce qui s'explique par la nature des cycles qu'elle met en jeu. Dans l'eau, un groupement benzimidazole ($K_1^H = 5,5$ [85]) se protone plus facilement qu'un groupement pyridine ($K_1^H = 5,25$ [85]). Les cycles imidazole sont des cycles à 5 chaînons, et ne sont donc pas nécessairement comparables aux cycles azotés à 6 chaînons. De plus, ils présentent des propriétés d'acide ou de base en conditions physiologiques. Ces caractéristiques font de la bzimpy un ligand particulier dans la série étudiée.

♦ L'ajout d'un groupement NH₂ électro-donneur en *para* d'un cycle pyridine tend à augmenter sa basicité, par effet mésomère [86]. De ce fait, la basicité de l'ADPTZ est plus forte que celle de la TPTZ, qui possède à la place du groupement amino un cycle pyridinique, moins donneur.

♦ Nous avons vu précédemment que les polypyridines ne sont généralement pas complètement protonées en milieu acide. La distribution de charge serait en effet trop instable, en raison de la position proche des atomes d'azote. C'est la raison pour laquelle les ligands étudiés ne présentent dans le milieu choisi que deux protonations successives.

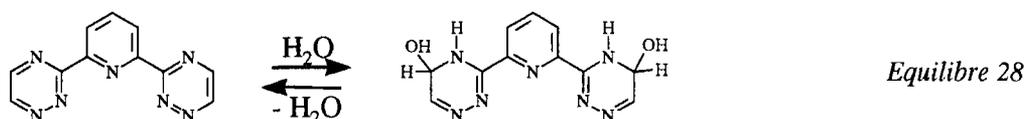
La TPTZ est la seule molécule avec quatre cycles aromatiques, ce qui induit la possibilité d'une troisième protonation sans apporter de grande instabilité. Cependant, la

méthode utilisée ne nous permet pas de distinguer cette quatrième espèce. Il faudrait probablement se trouver dans un milieu beaucoup plus acide, pour qu'elle apparaisse en proportion significative.

De plus, la deuxième constante de protonation étant déjà faible ($\log K_2^H = 0,7$), la valeur d'une troisième constante de protonation serait encore plus basse, et par conséquent plus incertaine.

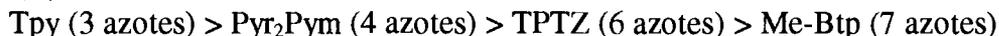
♦ Le ligand Me-Btp est de loin le moins basique de tous ceux que nous avons étudiés, puisque ses constantes de protonation sont plus de dix fois plus faibles. La présence de trois atomes d'azote sur les cycles latéraux semblent en être à l'origine.

Les valeurs des constantes de protonation de la Btp et de la Me-Btp semblent incohérentes. En effet, la Btp est beaucoup plus basique ($\log K^H$ supérieurs de 2 unités), alors que l'ajout de quatre effets électrodonneurs par l'intermédiaire de groupements méthyle devrait accroître la basicité de la molécule. Une explication à ce phénomène a été proposée dans la littérature pour les cycles riches en atomes d'azote [87]. La BTP pourrait former, en phase aqueuse, un produit d'hydratation covalent stable et ainsi se trouver en équilibre avec une espèce hydratée nettement plus basique :



Ceci implique que la constante de protonation en milieu aqueux est beaucoup plus forte qu'en conditions anhydres. Il semble que ce phénomène d'addition d'une molécule d'eau ne puisse avoir lieu que sur des positions particulièrement électrophiles. Le greffage de groupements alkyle sur ces positions empêche la formation de l'espèce hydratée, c'est pourquoi la Me-Btp possède des constantes de protonation plus faibles, plus représentatives des ligands Btp utilisés en extraction liquide-liquide.

♦ Si on laisse de côté les trois cas particuliers, Bzimpy, ADPTZ et Btp, l'échelle de basicité définie précédemment semble mettre en évidence une tendance dans la relation entre K^H et le nombre d'atomes d'azote contenu dans chaque molécule. En effet, l'ordre de basicité (K_1^H ou K_2^H) est le suivant :



Les constantes de protonation ont tendance à diminuer avec l'augmentation du nombre d'atomes d'azote. La basicité des différents cycles pris individuellement confirme cette tendance de manière qualitative. En effet, comme le montre l'ordre ci dessous, la force d'une base diminue avec le nombre croissant d'atomes d'azote contenus dans le cycle aromatique, du fait des effets inductifs et mésomères électro-attracteurs de l'atome d'azote [85, 88].



II.1.b. Influence de la nature du solvant sur les constantes de protonation

L'influence du pourcentage de méthanol dans le solvant sur les valeurs des constantes de protonation a été étudiée pour trois des ligands polyazotés précédents : Tpy, TPTZ, Me-Btp (cf. Figure 47).

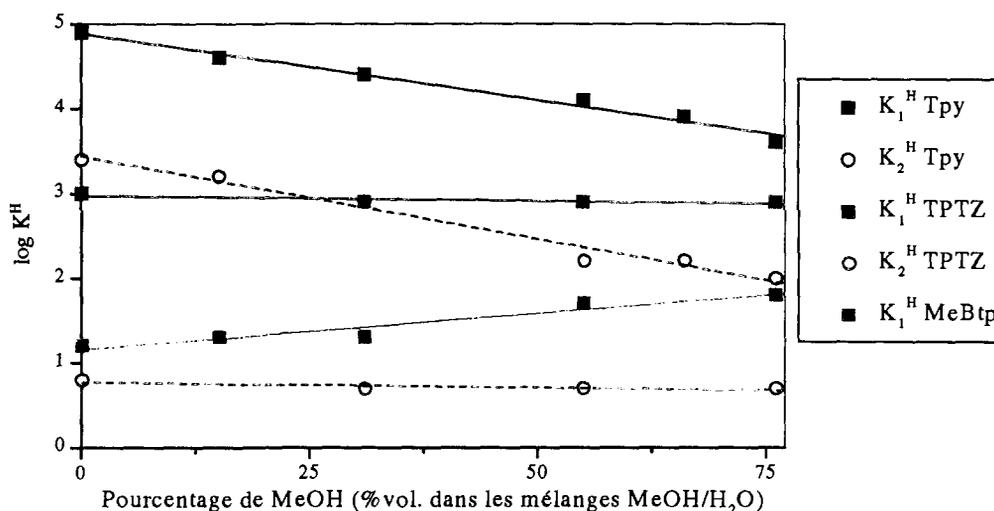


Figure 47. Influence de la composition du solvant sur les constantes de protonation des ligands polyazotés, milieu chlorure, 25°C

Les constantes de protonation des ligands Tpy, TPTZ et Me-Btp varient linéairement avec le pourcentage de méthanol dans les mélanges MeOH/H₂O. Les valeurs obtenues pour Tpy et TPTZ dans l'eau (cf. Tableau 13) sont cohérentes avec les données de la littérature regroupées dans le Tableau 7. Les différences observées sont principalement dues aux conditions expérimentales utilisées pour déterminer les constantes (co-ion, sel de fond, force ionique, etc.). L'ordre de basicité est bien respecté entre les deux ligands azotés.

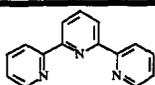
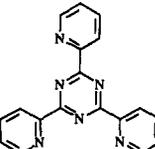
		$\log K_1^H$	$\log K_2^H$
Tpy		4,9	3,4
TPTZ		3,0	0,8

Tableau 13. Constantes de de Tpy et TPTZ dans H₂O, milieu chlorure, 25°C

La variation observée en fonction du pourcentage de méthanol dans le mélange MeOH/H₂O est intéressante, car elle semble être linéaire. En effet, elle pourrait être utilisée dans le cas d'une molécule, analogue à celles que nous étudions, insuffisamment soluble en milieu aqueux. Si le logarithme de ses constantes de protonation dans un mélange MeOH / H₂O présente une variation linéaire en fonction du pourcentage de méthanol sur un domaine suffisamment large, il est fortement possible que la variation reste linéaire au delà. On pourrait alors évaluer ses constantes de protonation par extrapolation dans l'eau.

C'est ce que nous avons fait pour l'ADTPZ (cf. Figure 48). Après avoir déterminé les constantes de protonation pour un certain nombre de mélanges MeOH/H₂O, l'extrapolation linéaire a mené aux valeurs suivantes dans l'eau : $K_1^H = 3,8$ et $K_2^H = 2,7$.

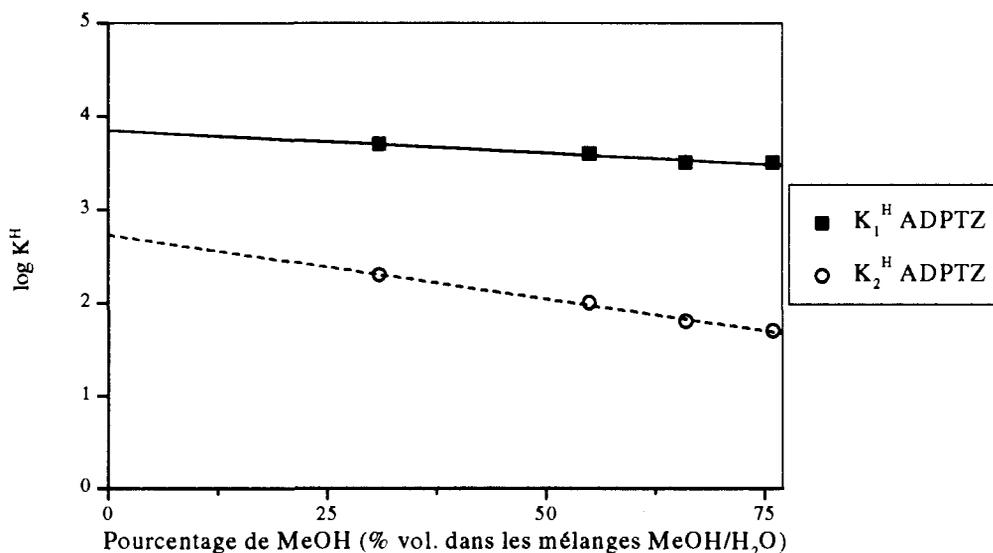


Figure 48. Influence de la composition du solvant sur les constantes de protonation de ADPTZ et détermination des constantes K_1^H et K_2^H dans l'eau, milieu chlorure, 25°C

L'influence du pourcentage de méthanol sur K_1^H et K_2^H est analogue pour un ligand polyazoté donné, mais les variations diffèrent d'un ligand à l'autre. En effet, les constantes de protonation de Tpy diminuent avec le pourcentage de MeOH, restent relativement constantes pour TPTZ et la constante de première protonation de Me-Btp augmente.

Or, on s'attendait à trouver une tendance identique pour tous les ligands polyazotés aromatiques, comme cela a été proposé par Rived *et al.* [89] Les auteurs avancent en effet que les valeurs de pK_A dans l'eau et dans le méthanol pour des bases protonées (amines ou hétérocycles azotés) sont très proches, parce que la forme chargée du couple acido-basique est l'acide. La constante de dissociation d'un acide $K_{A(S)}$ dans un solvant S est donnée par l'Equation 47 :

$$pK_{A(S)} = pK_A^0 - pK_{SH^+}^0 - \frac{e^2(z-1)}{2,303.r\epsilon_s kT} - \frac{\Sigma G_{SOLV}}{2,303.RT} \quad \text{Equation 47}$$

où K_A^0 et $K_{SH^+}^0$ sont les constantes de dissociation intrinsèques de l'acide et du solvant protoné, r le rayon moyen des ions, z la charge de l'acide, ϵ_s la permittivité statistique relative du solvant, e la charge électronique, kT l'énergie d'agitation thermique et ΣG_{SOLV} l'enthalpie libre de solvation des différentes espèces présentes.

La constante de protonation d'une base L est donc essentiellement proportionnelle à l'enthalpie libre de solvation des espèces L et LH^+ par le solvant. On peut en déduire la relation suivante :

$$\log K^H_{(MeOH/H_2O)} - \log K^H_{(H_2O)} \propto \Sigma G_{SOLV(H_2O)} - \Sigma G_{SOLV(MeOH/H_2O)} \quad \text{Equation 48}$$

Cependant, les ligands que nous étudions sont intrinsèquement différents. Ils appartiennent à des familles de molécules possédant des propriétés propres (nombre d'atomes d'azote différent, nombre de cycles différent). Le solvant a donc une influence spécifique sur chacun d'eux, en solvatant différemment les espèces protonées ou non protonées. Il semble

donc difficile d'établir une corrélation générale entre la nature du solvant et les constantes de protonation des ligands polyazotés.

II.2. Détermination des constantes de complexation de quelques ions lanthanide(III) par des ligands azotés

La détermination des constantes de complexation des cations lanthanide(III) par les ligands polyazotés est réalisée sur la base de la variation du spectre d'absorption UV du ligand en fonction de la concentration de cation métallique dans la solution à pH proche de la neutralité pour éviter la protonation du ligand.

Cette méthode privilégie l'observation des complexes ligand-métal de stœchiométrie ML, en raison de la stabilité relativement faible des complexes ligand azoté-lanthanide et de la dilution. Les possibles complexes supérieurs (ML_n où $n \geq 2$) ne sont en effet observables que dans une gamme de concentration réduite et si leurs constantes de formation sont fortes.

Pour observer ces complexes supérieurs, il serait préférable de travailler à concentration en métal constante et d'étudier les variations spectrales du cation métallique avec la concentration de ligand. Malheureusement, la faiblesse des coefficients d'absorption des lanthanides(III) dans la région spectrale de l'UV-visible (inférieurs à 10 L/mol/cm), de la sensibilité des transitions $f-f$ vis à vis de l'environnement et de la solubilité des ligands polyazotés étudiés, rendent très difficile l'étude des modifications des bandes d'absorption du cation en fonction de la concentration du ligand.

II.2.a. Détermination des constantes de complexation dans un mélange MeOH/H₂O (76/24 % vol.)

Il a été choisi d'étudier une large gamme de ligands pour quelques cations lanthanide(III), plutôt que de réaliser l'étude de la série complète des lanthanides pour seulement quelques ligands.

Le lanthane, l'euporium et le lutécium ont été choisis pour tenter d'appréhender les variations des valeurs des constantes de complexation le long de la série des lanthanides, pour chacun des ligands considérés. Le cation Eu^{3+} a été choisi car il se trouve au milieu de la série des lanthanides. De plus, c'est l'homologue du cation Am^{3+} au niveau électronique et il est utilisé pour les expériences d'extraction.

La Figure 49 représente les variations du spectre d'absorption de solutions de Tpy de fonction de la concentration de La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+} .

L'allure des spectres est la même pour les trois cations lanthanide étudiés, puisque dans les trois cas des bandes d'absorption à 324 nm et 289 nm apparaissent avec l'ajout de métal dans la solution de Tpy. Ceci suggère que la complexation par le ligand ne se fait pas de manière fondamentalement différente pour ces trois lanthanides.

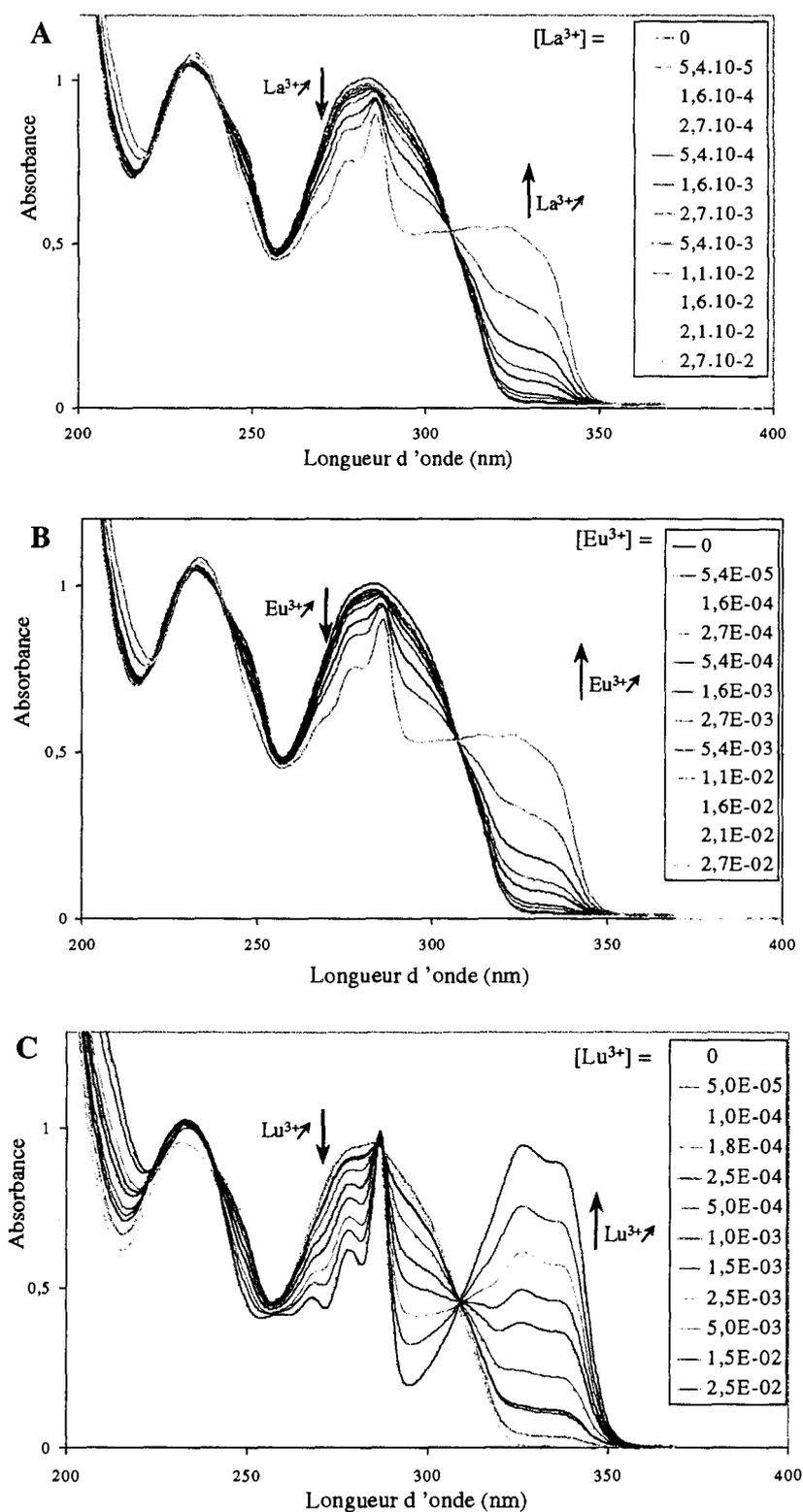


Figure 49. Variation du spectre d'absorption de la Tpy en fonction de la concentration de cations Ln³⁺ (mol/L)
 [Tpy]₀ = 5.10⁻⁴ mol/L, pH ≈ 6, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), cellules de 1mm, 25°C
 A : La³⁺, B : Eu³⁺, C : Lu³⁺

Ces bandes sont semblables à celles obtenues dans le cas du ligand Tpy diprotoné, ce qui laisse supposer que le ligand se trouve dans la même conformation, qu'il soit engagé dans un complexe avec un cation lanthanide(III) ou qu'il soit doublement protoné, à savoir une conformation *cis,cis* des liaisons intercycles. La présence d'un point isobestique pour chaque faisceau de spectres permet de faire l'hypothèse de la présence de seulement deux espèces absorbantes, la Tpy libre et la Tpy complexant un cation selon une stœchiométrie ML.

Comme nous l'avons vu précédemment, la technique utilisée ne favorise pas l'observation des complexes de stœchiométrie ML_2 ou ML_3 . Il n'est donc pas possible à partir de ces spectres d'affirmer si ces complexes se forment ou non dans les conditions choisies. Néanmoins, les études de SLRT précédentes, réalisées par ajout de ligand à une quantité fixe d'euporium(III), ont montré qu'aucun complexe de stœchiométrie ML_2 ou ML_3 n'est observé dans le cas de la Tpy. Ces études ayant été réalisées en milieu perchlorate, non complexant [34], on peut considérer qu'il en est de même en milieu chlorure pour Eu(III) et les autres Ln(III).

Les données expérimentales sont fidèlement reproduites en considérant la formation du complexe unique $LnTpy^{3+}$ dans le mélange MeOH/H₂O étudié. La Figure 50 présente les spectres de la Tpy libre et des complexes $LaTpy^{3+}$, $EuTpy^{3+}$ et $LuTpy^{3+}$. La Figure 51 représente les diagrammes de répartition des espèces de la Tpy en fonction de la concentration de cation La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+} , respectivement.

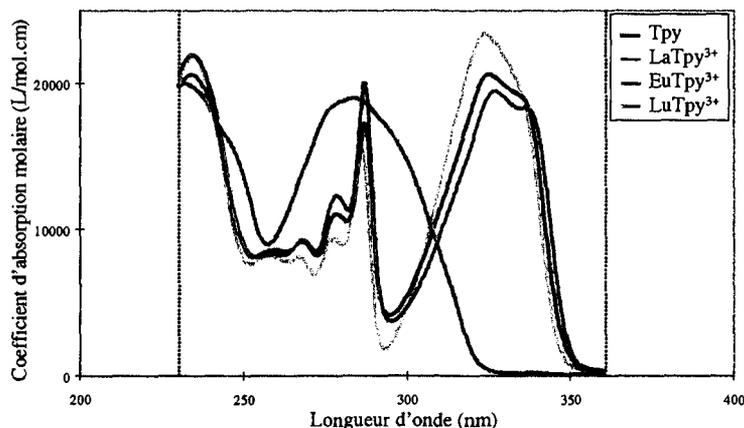


Figure 50. Spectres d'absorption des espèces Tpy, $LaTpy^{3+}$, $EuTpy^{3+}$ et $LuTpy^{3+}$ [Tpy]₀ = 5.10^{-4} mol/L, pH ≈ 6, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

Les spectres expérimentaux correspondant à la complexation de La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+} par les ligands polyazotés autres que Tpy se trouvent en Annexes 7, 8 et 9.

Les spectres correspondant à la complexation des ions lanthanide par la Me-Btp ne font pas apparaître de point isobestique aussi net que pour les autres ligands. D'autre part, les expériences de SLRT ont mis en évidence, en milieu perchlorate MeOH/H₂O (50/50 %vol.), la formation d'un deuxième complexe $Eu(Me-Btp)_3^{3+}$. L'existence d'un second complexe, $Ln(Me-Btp)_2^{3+}$ ou $Ln(Me-Btp)_3^{3+}$, a donc été envisagée. Malheureusement, si l'une de ces espèces existe en milieu chlorure MeOH/H₂O (76/24 %vol.), elle n'est présente qu'en très faible quantité dans les conditions d'études choisies, ce qui ne nous a pas permis de déterminer sa constante de formation avec une précision suffisante. L'ajustement des courbes théoriques aux données expérimentales a donc été réalisé dans le cas de la Me-Btp en considérant uniquement la formation du complexe $Ln(Me-Btp)^{3+}$ en solution.

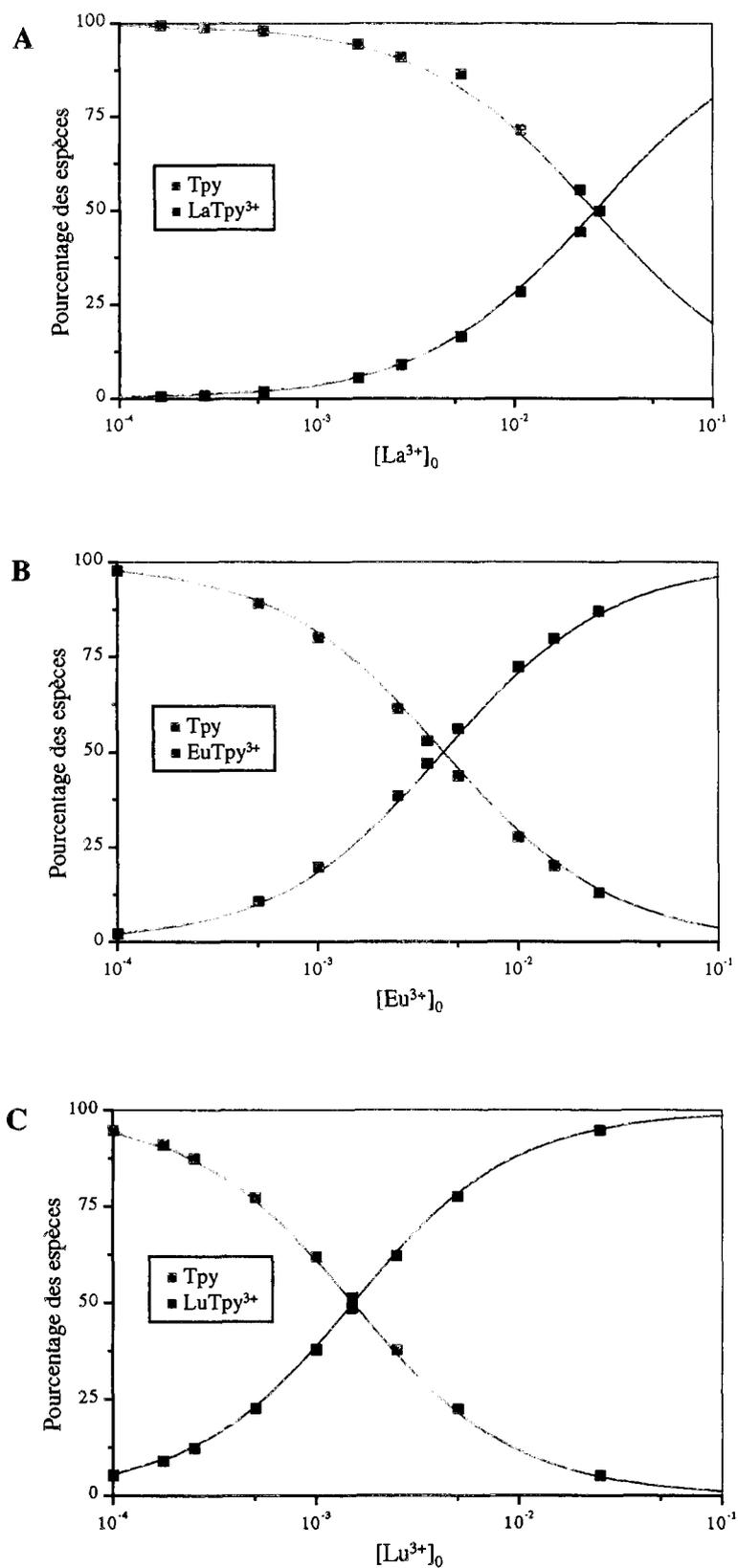


Figure 51. Diagramme de répartition des espèces de la Tpy en fonction de la concentration de cations Ln^{3+}
 $[Tpy]_0 = 5.10^{-4}$ mol/L, pH \approx 6, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C
 A : La³⁺, B : Eu³⁺, C : Lu³⁺

Les valeurs des constantes de complexation de La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+} par chacun des ligands azotés étudiés sont regroupées dans le Tableau 14.

		$\log K_1(\text{La}^{3+})$	$\log K_1(\text{Eu}^{3+})$	$\log K_1(\text{Lu}^{3+})$
Tpy		1,6	2,4	2,9
TPTZ		2,8	3,6	2,7
Pyr ₂ Pym		1,9	2,6	2,4
Bzimpy		1,2	1,7	2,0
ADPTZ		3,9	4,6	4,3
Btp		1,2	1,6	1,5
Me-Btp		2,2	2,9	2,7

Tableau 14. Constantes de complexation de La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+} avec les différents ligands polyazotés étudiés
pH \approx 6, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

Les logarithmes des constantes de complexation des cations lanthanide(III) par les différents ligands polyazotés étudiés s'échelonnent entre 1,2 et 4,6. Les ligands ADPTZ et TPTZ, qui possèdent un cycle 1,3,5-triazine central, forment les complexes les plus stables, avec une nette préférence pour ADPTZ dont les constantes de complexation sont supérieures d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux autres molécules. La Me-Btp forme également des complexes assez stables avec les lanthanides(III).

La stabilité du complexe ML semble donc être favorisée par un nombre croissant d'atomes d'azote sur les cycles à 6 atomes, ce qui tend à diminuer la force de la base du fait des effets inductifs et mésomères électro-attracteurs de l'azote.

Les variations des constantes de formation des complexes des lanthanides(III) avec les ligands polyazotés étudiés, en fonction du numéro atomique du lanthanide, sont représentées sur la Figure 52.

Pour chaque ligand, les constantes de formation des différents complexes ML dans un mélange MeOH/H₂O (76/24 %vol.) varient peu et restent dans une fourchette de moins d'un ordre de grandeur.

Pendant, les variations le long de la série des lanthanides(III) diffèrent d'un ligand polyazoté à l'autre. En effet, pour certains ligands, la valeur de la constante de complexation $K_1(\text{M}^{3+})$ semble augmenter linéairement avec Z_{Ln} ; c'est le cas de la Tpy et de la Bzimpy. Cette tendance croissante a également été observée par Le Marois pour le ligand *ortho*-phénantroline [30].

En revanche, pour les autres ligands polyazotés étudiés, la stabilité des complexes de Eu^{3+} est supérieure à celle des cations de début et de fin de série. Une telle variation a été observée par Vitorge [29] pour les constantes de complexation des lanthanides (III) par la TPTZ. Il montre en effet que, en phase aqueuse, les constantes de complexation varient d'un facteur 20 environ dans la série des lanthanides, avec un maximum pour le samarium.

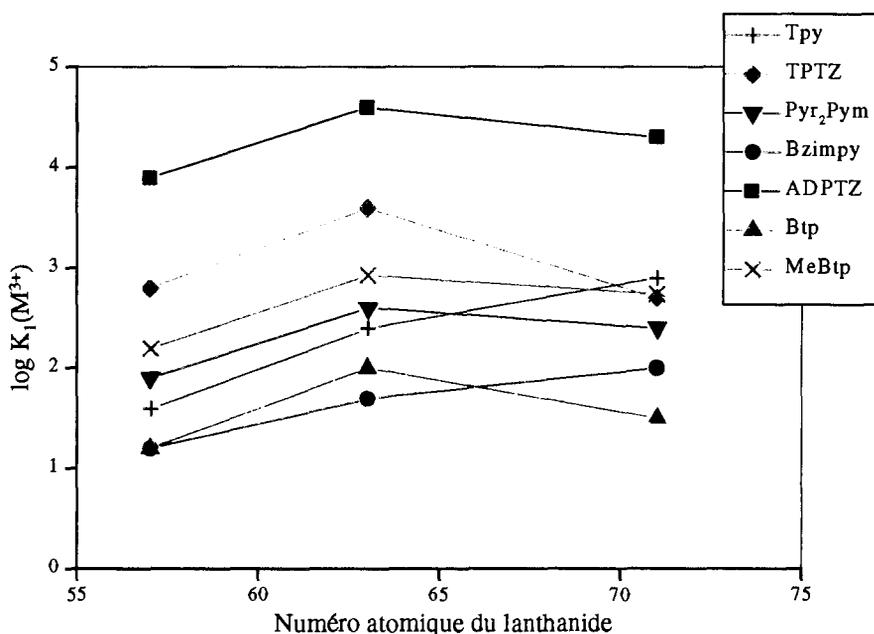


Figure 52. Variation de la constante de complexation des ions Ln^{3+} avec les ligands polyazotés le long de la série des lanthanides pour un milieu chlorure, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.)

Bien que l'origine exacte de ce comportement n'ait pas été déterminée, Vitorge avance qu'il s'agit sans doute d'une compétition entre l'optimisation de la distance azote-cation et la déformation de la TPTZ. Choppin [12] relie cette variation, qui apparaît également dans la littérature pour d'autres familles de ligands, à la déshydratation du cation métallique. Celle-ci ne suivrait pas non plus, selon lui, une variation linéaire dans cette famille d'éléments. Pourtant, l'enthalpie libre, l'énergie libre et l'entropie de la réaction d'hydratation diminuent régulièrement dans la série des lanthanides, comme nous l'avons vu dans la première partie [15, 20].

II.2.b. Influence de la nature du solvant sur les constantes de complexation

L'influence du pourcentage de méthanol dans les mélanges $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ sur les valeurs des constantes de complexation de Eu^{3+} a été étudiée pour trois ligands polyazotés : Tpy, TPTZ et Me-Btp (cf. Figure 53).

Les constantes de complexation $K_1(\text{Eu}^{3+})$ relatives à TPTZ et Me-Btp augmentent avec le pourcentage de méthanol dans l'eau. Par contre, la constante de complexation de Eu^{3+} par la Tpy tend à diminuer légèrement. L'influence du solvant sur la stabilité des complexes avec les cations lanthanide(III) n'est donc pas la même pour tous les ligands étudiés.

La Tpy et la TPTZ présentent des variations sensiblement linéaires de la constante de complexation $K_1(\text{Eu}^{3+})$ avec le pourcentage de méthanol, comme dans le cas de la protonation. Cette linéarité n'apparaît pas dans le cas de la Me-Btp. En effet, la stabilité du complexe

$\text{Eu}(\text{Me-Btp})^{3+}$ croît de plus en plus fortement avec la proportion de méthanol dans l'eau. Ce phénomène pourrait être expliqué par une affinité du méthanol pour le complexe $\text{Eu}(\text{Me-Btp})^{3+}$ nettement supérieure à celle de l'eau. La présence de molécules de méthanol dans la première sphère de coordination du métal pourrait donc être favorisée.

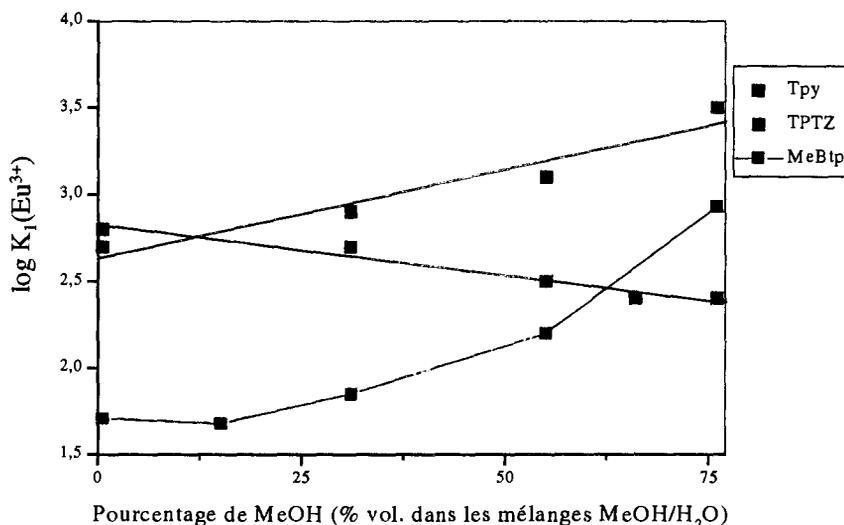


Figure 53. Influence de la composition du solvant sur les constantes de complexation $K_1(M^{3+})$ de Eu^{3+} pour certains ligands polyazotés

L'influence variable de la nature du solvant sur les constantes de complexation de Eu^{3+} par différents ligands polyazotés a pour conséquence un ordre de stabilité différent des complexes EuL^{3+} dans l'eau et dans un mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$. Le Tableau 15 montre que le complexe le moins stable dans l'eau est $\text{Eu}(\text{Me-Btp})^{3+}$, alors qu'il s'agit de $\text{Eu}(\text{Tpy})^{3+}$ dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.).

		H ₂ O	MeOH/H ₂ O (76/24 %vol.)
Tpy		2,8	2,4
TPTZ		2,7	3,5
Me-Btp		1,7	2,9

Tableau 15. Comparaison des constantes de formation du complexe EuL^{3+} pour Tpy, TPTZ et Me-Btp dans l'eau et dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.)

La comparaison de l'affinité de différents ligands polyazotés pour un cation métallique dépend donc beaucoup du solvant utilisé.

En outre, la tendance observée en fonction du pourcentage de méthanol dans les mélanges $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, pour un même ligand, est généralement différente pour les constantes de protonation et les constantes de complexation des lanthanides(III). Il semble donc difficile

d'établir une corrélation générale entre la nature du solvant et les valeurs des constantes de protonation et de complexation des ligands polyazotés.

Les valeurs des constantes de formation des complexes ML obtenues dans le cas de TPTZ sont inférieures à celles déterminées par Vitorge [29] (cf. Tableau 16). Les conditions expérimentales utilisées par Vitorge sont différentes de celles que nous avons choisies, puisqu'il a fixé la force ionique des solutions à $I = 1$ mol/L par ajout d'un sel de fond (KCl). Nous avons montré que le cation contenu dans le sel de fond est complexé par le ligand azoté, au même titre que le lanthanide(III). Cet équilibre parallèle, qui influe sur les constantes de formation du complexe LnTPTZ^{3+} , devrait plutôt diminuer sa stabilité. Or, c'est l'effet inverse qui est observé, ce qui signifie que d'autres paramètres doivent être pris en compte, comme par exemple l'activité de l'eau.

Log K_1 (EuTPTZ)	H ₂ O	MeOH/H ₂ O (76/24 %vol.)	MeOH/H ₂ O (95/5 %vol.)
Notre étude	2,7	3,6	3,7*
Etude de Vitorge	3,1	4,2*	4,5

Tableau 16. Comparaison des constantes de formation du complexe EuTPTZ avec la littérature

* indique les valeurs extrapolées en considérant une variation linéaire

Cependant, la variation de la constante de formation du complexe EuTPTZ observée par Vitorge est comparable à celle que nous venons de mettre en évidence (augmentation de $\log K_1(\text{M}^{3+})$ avec le pourcentage de MeOH).

Vitorge a pu évaluer, en milieu MeOH/H₂O(95/5 %vol.), la valeur de la constante de formation du deuxième complexe de stœchiométrie $\text{M}(\text{TPTZ})_2$ pour les lanthanides(III) :

$$\log K_2(\text{Ln}^{3+}) = -1 \pm 0,5$$

Cette valeur est très faible, le complexe $\text{Ln}(\text{TPTZ})_2$ est donc très peu stable dans ce milieu. Les différentes observations détaillées ci-dessus nous permettent de supposer que la constante de formation de ce complexe est encore plus faible dans nos conditions d'étude. Il est donc normal de ne pas observer de complexe ML_2 dans les conditions de l'étude présentée ici.

II.3. Détermination des constantes de complexation de l'américium par des ligands azotés

Les conditions utilisées pour la détermination des constantes de complexation des cations Ln^{3+} par les ligands polyazotés ne sont pas applicables dans le cas de l'américium(III). En effet, la radioactivité de ^{241}Am rajoute des contraintes, tant du point de vue de l'expérimentateur (doses absorbées) que du phénomène étudié (milieu perturbé par la radiolyse). Les quantités de ^{241}Am manipulées en boîte à gants sans protection spécifiques sont limitées à 20 mg.

La détermination des constantes de complexation d'américium(III) par les ligands polyazotés a donc été réalisée sur la base de la variation du spectre d'absorption de Am^{3+} (raie d'absorption principale à 503 nm) dans le visible en fonction de la concentration de ligand azoté. En effet, les coefficients d'absorption molaires des transitions $f-f$ des actinides(III) sont environ cent fois plus forts que ceux des lanthanides(III). Le spectre visible de Am^{3+} est

suffisamment sensible à son environnement pour permettre de déterminer ses constantes de complexation avec les ligands polyazotés. La principale limitation pouvant apparaître est la solubilité du ligand, qui peut être trop faible dans le solvant considéré. C'est en particulier le problème pour l'eau, milieu dans lequel les ligands polyazotés étudiés sont faiblement solubles.

La complexation de Am^{3+} par quatre ligands polyazotés a ainsi été étudiée dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.), à savoir Tpy, TPTZ, Pyr_2Pym et Me-Btp.

La Figure 54 représente les variations du spectre d'absorption de Am^{3+} en fonction de la concentration de Tpy. La bande d'absorption à 503 nm, correspondant à la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ de l'américium(III), subit un déplacement bathochrome lors de l'augmentation de la concentration de ligand polyazoté dans la solution. Ceci traduit probablement une complexation du cation.

L'allure du faisceau de spectres met en évidence l'apparition successive de deux raies d'absorption distinctes (situées à 507 nm et 510 nm) et un épaulement (situé à 515 nm), et l'absence de point isobestique. Ces caractéristiques spectrales permettent de considérer la présence d'au moins trois espèces absorbantes, Am^{3+} libre, Am^{3+} complexé par une molécule de Tpy et Am^{3+} complexé par deux molécules de Tpy.

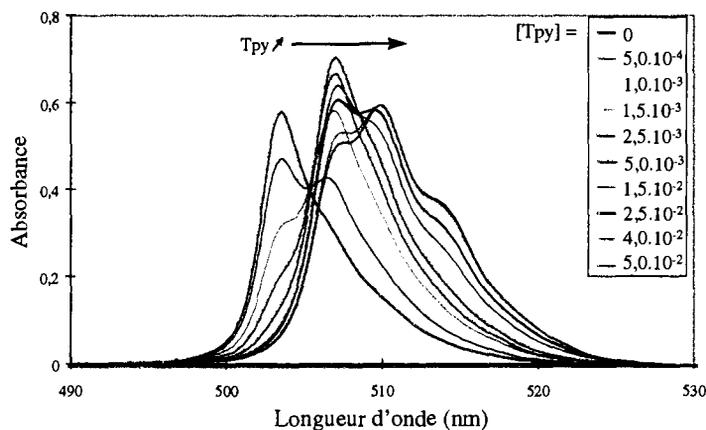


Figure 54. Variation du spectre d'absorption de Am^{3+} en fonction de la concentration de Tpy (mol/L) $[\text{Am}^{3+}]_0 = 2,4.10^{-3}$ mol/L, $\text{pH} \approx 5$, milieu chlorure, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.), cellules de 1cm, 25°C

Le traitement mathématique des spectres permet de reproduire de manière satisfaisante les données expérimentales en considérant deux constantes de complexation de Am^{3+} par la Tpy, dans le mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ étudié. Le diagramme de répartition des espèces d'Am(III) en fonction de la concentration de Tpy est représenté sur la Figure 55.

Les spectres expérimentaux correspondant aux autres ligands polyazotés étudiés sont rassemblés en Annexe 10.

Les faisceaux de spectres obtenus ont une allure très comparable dans le cas de la complexation de Am^{3+} par la Tpy, la TPTZ et la Pyr_2Pym . Les coefficients d'absorption molaires calculés après traitement des spectres expérimentaux sont semblables, ce qui suggère que la complexation de l'américium(III) ne se fait pas de manière fondamentalement différente par ces trois ligands.

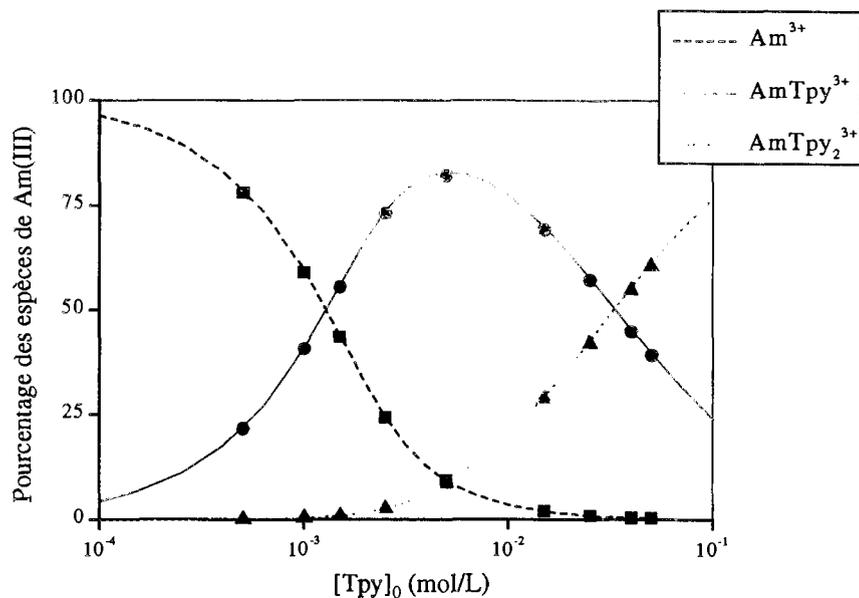


Figure 55. Diagramme de répartition des espèces d'Am(III) en fonction de la concentration de Tpy milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

En revanche, la Me-Btp fait apparaître des caractéristiques différentes. En effet, comme le montre la Figure 56, les spectres d'absorption des complexes AmL et AmL₂ n'ont pas la même allure dans le cas de Tpy et Me-Btp.

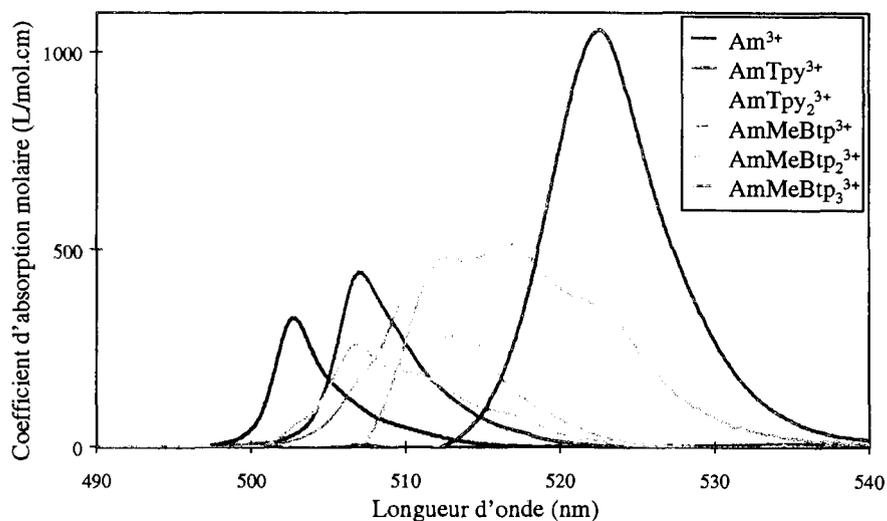


Figure 56. Spectres d'absorption des complexes formés avec Am³⁺ pour Tpy et Me-Btp pH = 5, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

Il apparaît des épaulements plus marqués dans le cas de Me-Btp, et le spectre de AmL₂ se trouve décalé en longueur d'onde (déplacement bathochrome). Ces différences semblent indiquer que l'environnement autour de l'américium(III) engagé dans les complexes ML et ML₂ est différent pour Tpy et pour Me-Btp. De plus, dans le cas de Me-Btp, un troisième complexe apparaît. Son spectre d'absorption est symétrique, centré à 522 nm, et son coefficient d'absorption molaire est très supérieur à ceux de l'ion Am³⁺ et des deux autres complexes formés. Il s'agit du complexe de stœchiométrie ML₃.

Le Tableau 17 regroupe les constantes de complexation de Am^{3+} avec les quatre ligands polyazotés étudiés.

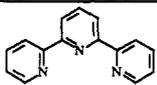
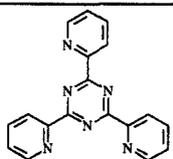
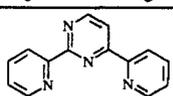
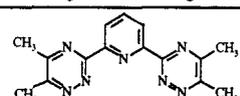
		$\log K_1(\text{Am}^{3+})$	$\log K_2(\text{Am}^{3+})$	$\log K_3(\text{Am}^{3+})$
Tpy		3,4	1,6	-
TPTZ		3,5	1,0	-
Pyr ₂ Pym		4,0	0,7	-
Me-Btp		4,1	2,9	2,9

Tableau 17. Constantes de complexation de Am^{3+} avec les différents ligands polyazotés
 $\text{pH} \approx 5$, milieu chlorure, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.), 25°C

Tous les ligands polyazotés étudiés forment avec Am^{3+} des complexes AmL^{3+} et AmL_2^{3+} . Le ligand Me-Btp est le seul à former un troisième complexe AmL_3^{3+} suffisamment stable pour être observé dans les conditions d'étude choisies.

Les logarithmes des premières constantes de complexation sont assez proches d'un ligand à l'autre puisqu'ils se situent entre 3,4 et 4,1. La stabilité du premier complexe de Am^{3+} ne permet donc pas de différencier les ligands polyazotés de manière significative.

En revanche, les valeurs de la seconde constante de complexation font apparaître la plus grande stabilité du complexe $\text{Am}(\text{Me-Btp})_2^{3+}$ comparativement aux autres ligands. En effet, Tpy, TPTZ et Pyr₂Pym présentent un $\log \beta_2(\text{Am}^{3+})$ ($\beta_2 = K_1 * K_2$) compris entre 4,5 et 5,0, alors que celui relatif à Me-Btp est supérieur d'au moins deux ordres de grandeur.

Vitorge [29] a étudié la complexation de Am^{3+} par la TPTZ, en utilisant une méthode de partage entre l'octanol et l'eau. Il a ainsi déterminé une constante de complexation unique, correspondant au complexe AmTPTZ^{3+} :

$$\log \beta_1(\text{Am}^{3+}) = 4,22 \pm 0,17$$

Cette valeur est supérieure à celle que nous avons déterminée. L'écart peut s'expliquer par l'utilisation de milieux différents entre les deux études (H_2O pour Vitorge, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ pour notre étude). D'autre part, Vitorge n'a pris en compte que la formation du complexe ML , alors que nous avons montré que le complexe ML_2 est également observé. Ceci peut donc justifier l'obtention d'une valeur plus élevée.

III. Conclusion

Cette étude par spectrophotométrie d'absorption UV-visible a permis la détermination des constantes de protonation des différents ligands polyazotés, ainsi que des constantes de complexation de La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} et Am^{3+} avec ces mêmes ligands pour un solvant mixte $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.).

Les valeurs obtenues montrent que la basicité du ligand diminue généralement avec l'augmentation du nombre d'atomes d'azote dans les cycles aromatiques. Cette augmentation semble également favoriser la stabilité des complexes avec les ions M(III) (M = Ln ou An). De tous les ligands étudiés, Me-Btp est celui qui forme les complexes les plus stables avec Am³⁺.

L'influence du solvant sur les constantes de protonation et de complexation de l'euporium(III) pour quelques ligands polyazotés fait apparaître des variations différentes selon le ligand et selon le type de constante étudiée. Cependant, ces variations sont linéaires en règle générale.

Chapitre 4. Discussion

La spectrométrie laser résolue dans le temps et la spectrophotométrie d'absorption UV-visible nous ont permis d'étudier la complexation des cations lanthanide(III) et actinide(III) par des ligands polyazotés aromatiques en milieu homogène, ainsi que l'influence de l'acidité de la solution.

Les constantes de protonation de différents ligands polyazotés et leurs constantes de complexation vis à vis des cations La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} et Am^{3+} ont pu être déterminées. Elles sont rappelées dans le Tableau 18.

		Proton		Lanthanide(III)			Actinide(III)		
		H^+		La^{3+}	Eu^{3+}	Lu^{3+}	Am^{3+}		
		$\log K_1^{\text{H}}$	$\log K_2^{\text{H}}$	$\log K_1$	$\log K_1$	$\log K_1$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Tpy		3,6	2,0	1,6	2,5 2,9	2,9	3,4	1,6	non observé
TPTZ		2,9	0,7	2,8	3,6 4,4	2,7	3,5	1,0	non observé
Pyr ₂ Pym		3,2	1,0	1,9	2,6	2,4	4,0	0,7	non observé
Bzimpy		4,5	1,8	1,2	1,7	2,0	non mesuré	non mesuré	non mesuré
ADPTZ		3,5	1,7	3,9	4,6	4,3	non mesuré	non mesuré	non mesuré
Btp		3,3	1,0	1,2	1,6	1,5	non mesuré	non mesuré	non mesuré
Me-Btp		1,8	< 0	2,2	2,9 3,0	2,7	4,1	2,9	2,9

Tableau 18. Constantes de protonation des ligands azotés et de complexation de Ln(III) et An(III)
 Valeurs en noir : déterminées par spectrophotométrie UV-visible, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C
 Valeurs en rouge : déterminées par SLRT, milieu perchlorate, MeOH/H₂O (50/50 %vol.), température ambiante

La Figure 57 présente graphiquement les constantes de protonation des différents ligands polyazotés et leurs constantes de complexation vis à vis de La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} et Am^{3+} , déterminées par spectrophotométrie UV-visible.

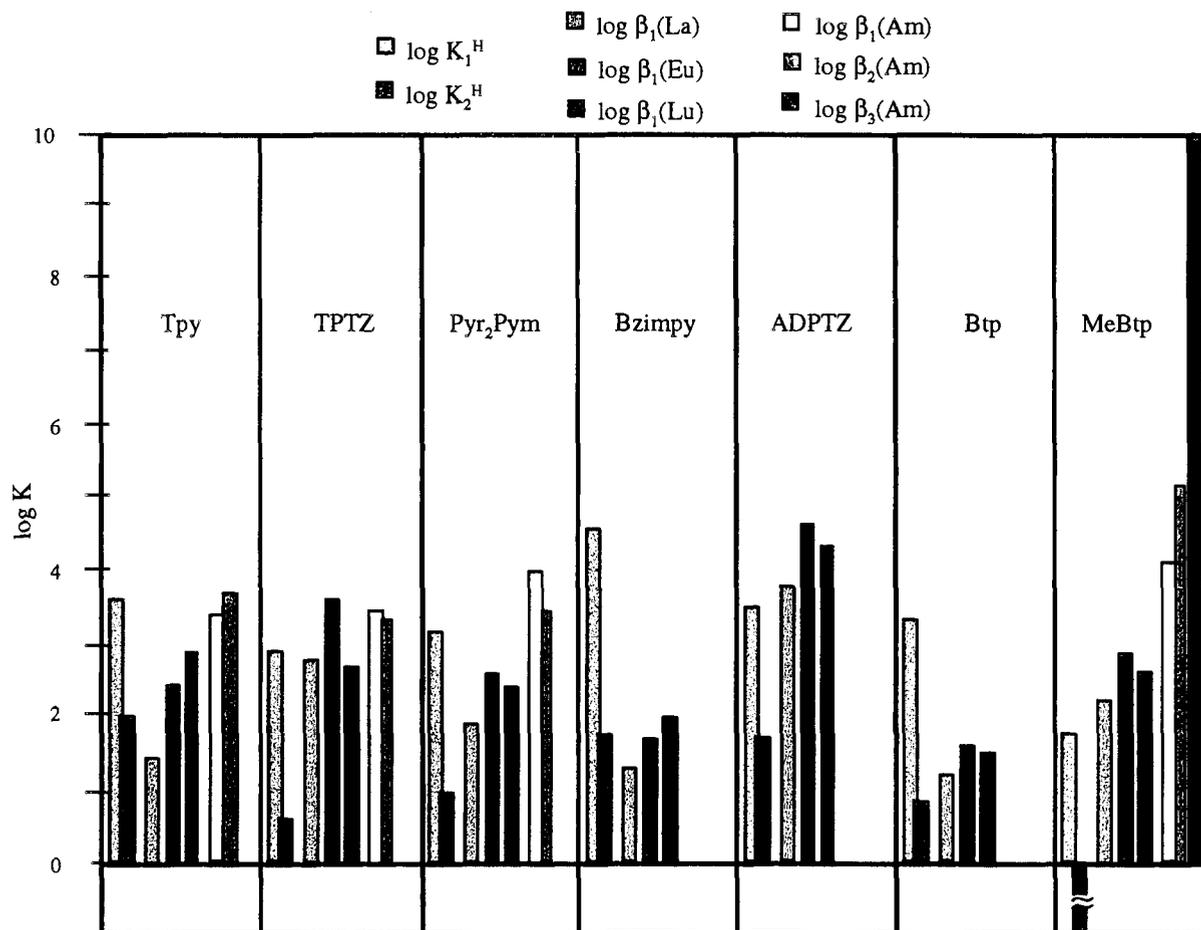


Figure 57. Comparaison des constantes de protonation des ligands azotés et de leurs constantes de complexation vis à vis de La^{3+} , Eu^{3+} , Lu^{3+} et Am^{3+} déterminées par spectrophotométrie UV-visible, milieu chlorure, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.), 25°C

I. Comparaison des résultats obtenus par les deux techniques

Les constantes de complexation déterminées par les deux techniques (UV-visible et SLRT) donnent des résultats cohérents. Les différences observées au niveau des valeurs peuvent peut-être s'expliquer par l'utilisation de contre-ions différents pour chaque technique. En effet, l'anion perchlorate étant moins complexant que le chlorure, il tend à induire une stabilité plus élevée des complexes formés.

Les deux techniques montrent la formation de complexe ML^{3+} pour chaque ligand dans le cas de Eu^{3+} . La stœchiométrie de ce complexe en sphère interne s'avère être $\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{a}_6^{3+}$.

Dans le cas de la complexation de Eu^{3+} par la Me-Btp, les deux méthodes mettent en évidence un comportement différent. La formation d'un deuxième complexe a été mise en évidence en milieu perchlorate par la SLRT. Il s'agit du complexe de sphère interne de stœchiométrie $\text{Eu}(\text{Me-Btp})_3^{3+}$. Les deux méthodes utilisées n'ont cependant pas permis de

déterminer la constante de stabilité correspondante. Le complexe $\text{Eu}(\text{Me-Btp})_2^{3+}$ n'a pas été observé par SLRT, probablement en raison de sa très faible stabilité dans le milieu étudié.

II. Comparaison des constantes de protonation et des constantes de complexation

La prédominance du caractère ionique des liaisons formées entre un acide dur et une base dure suggère que l'affinité des bases dures pour des cations métalliques durs soit corrélée avec l'affinité de ces ligands pour le proton, qui est l'acide le plus dur dans le principe HSAB. Plusieurs auteurs ont pu établir des relations linéaires entre les constantes de protonation de ligands oxygénés et leurs constantes de complexation de cations métalliques, en particulier les lanthanides(III) [25, 31]. Ces relations, appelées LFER (Linear Free Energy Relationships), ont par exemple été mises en évidence pour une famille d'acides carboxyliques (HL), entre la stabilité du complexe SmL^{2+} et la constante d'acidité de HL [12] (cf. Figure 58).

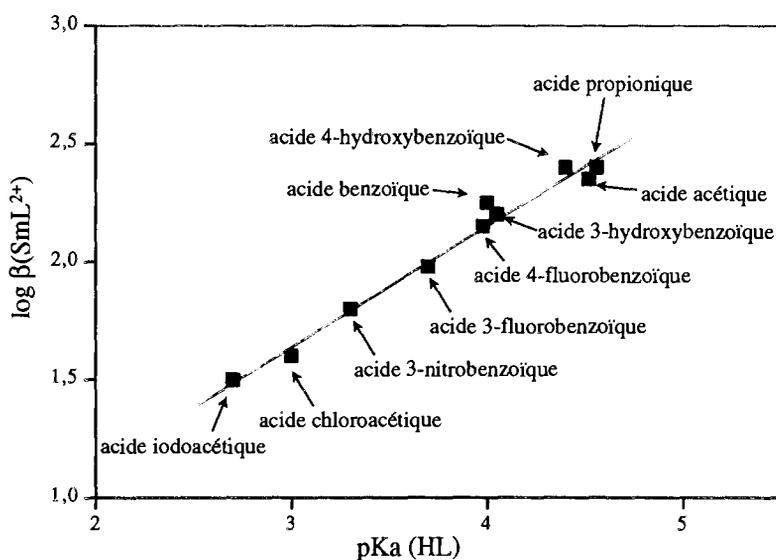


Figure 58. Corrélation entre la constante de formation, $\log \beta_1$, du complexe SmL et la constante d'acidité, pKa , de HL pour une série d'acides carboxyliques, d'après [12]

La linéarité de cette relation démontre que les facteurs qui augmentent (ou diminuent) la constante d'acidité de l'acide carboxylique, en augmentant (ou diminuant) la densité électronique sur les atomes d'oxygène donneurs, affectent la valeur de $\log \beta_1(\text{SmL})$ de la même manière.

Pour les valeurs des différentes constantes rassemblées dans le Tableau 18, une telle corrélation est plus difficile à mettre en évidence. En effet, comme le montre la Figure 59, aucune relation n'apparaît aussi clairement entre la première constante de protonation des différents ligands polyazotés étudiés et leur constante de complexation avec des lanthanides(III) ou de l'américium(III). On peut cependant faire apparaître des tendances (droite des moindres carrés) qui semblent montrer que l'aptitude des ligands à complexer les ions $\text{Ln}(\text{III})$ et $\text{Am}(\text{III})$ décroît lorsque la basicité de ces ligands croît.

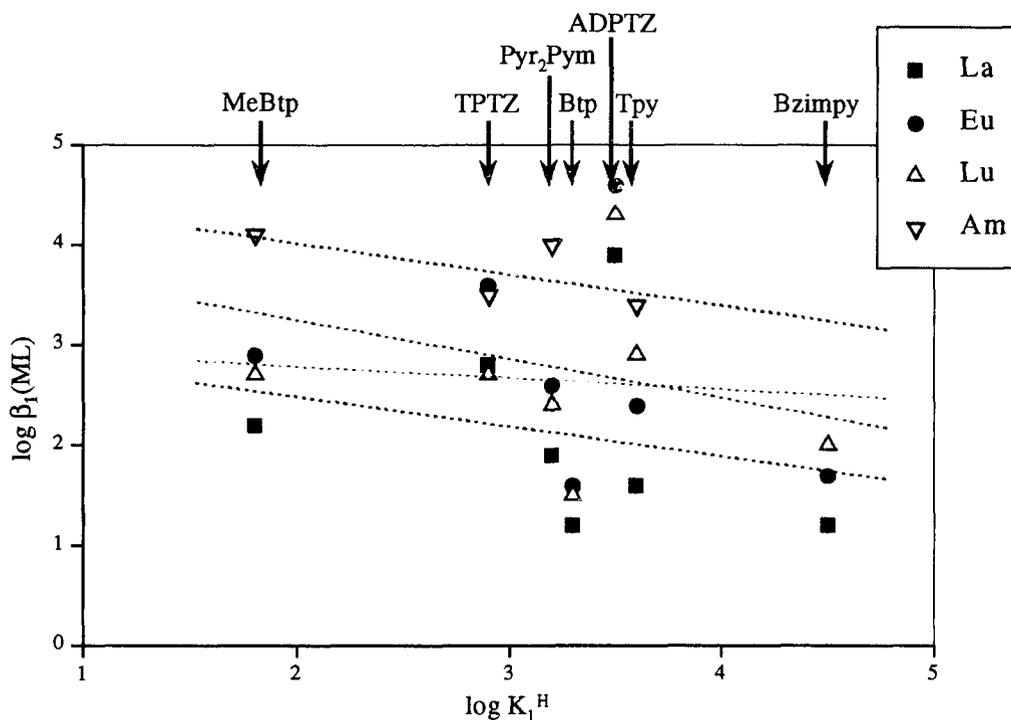


Figure 59. Relation entre $\log K_i(Ln^{3+} \text{ ou } Am^{3+})$ et $\log K_1^H$ des ligands polyazotés étudiés, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24%vol.), 25°C

Les différentes droites tracées sur la figure correspondent aux droites des moindres carrés pour chaque cation

Plusieurs raisons peuvent être invoquées à l'absence de nette linéarité.

Tout d'abord, les ligands polyazotés aromatiques que nous avons étudiés sont tous intrinsèquement différents. Ils appartiennent à des familles distinctes, puisqu'ils sont constitués de cycles aromatiques différents (cycles à 5 ou à 6 atomes ; 1, 2 ou 3 atomes d'azote par cycle). Ces ligands possèdent donc des propriétés propres.

Cependant, pour les deux ligands TPTZ et ADPTZ, qui font partie d'une même famille, on peut remarquer une augmentation de la constante de complexation vis à vis des Ln(III) parallèlement à l'augmentation de la constante de protonation. Bien que cette observation rappelle la corrélation mise en évidence pour les ligands oxygénés, elle ne peut être considérée comme telle puisqu'elle ne repose que sur deux molécules. Pour confirmer ou infirmer cette relation, une étude plus approfondie, mettant en jeu un nombre conséquent d'éléments de la même famille, devrait être réalisée.

Une autre cause de la non-linéarité des constantes de complexation en fonction des constantes de protonation pourrait être la mollesse des ligands étudiés. En effet, les interactions entre un acide dur (H⁺, Ln³⁺, An³⁺) et une base molle (ligand azoté) sont plus faibles et présentent un caractère ionique moins marqué qu'avec une base dure (ligand oxygéné). Les différences de dureté entre le proton, les lanthanides(III) et les actinides(III) pourraient donc expliquer les différences d'affinité des ligands polyazotés pour ces ions.

III. Comparaison de la stabilité des complexes de lanthanides(III) et d'américium(III)

Les ligands polyazotés étudiés forment avec le cation américium(III) des complexes plus stables qu'avec les trois lanthanides(III) étudiés dans un mélange MeOH/H₂O (76/24%vol.). En effet, les valeurs des premières constantes de complexation de Am³⁺ calculées sont toutes supérieures à celles des Ln³⁺. Notons néanmoins que dans le cas de TPTZ, logK₁(Am³⁺) est comparable à logK₁(Eu³⁺) (cf. Tableau 19).

De plus, les complexes de type (AmL₂)³⁺ sont beaucoup plus stables que les complexes (LnL₂)³⁺. Nous avons montré que dans le cas de Tpy, TPTZ et Me-Btp, les complexes (EuL₂)³⁺, s'ils existent, n'étaient pas suffisamment stables pour être observés dans nos conditions d'étude. La constante de stabilité log K₂(Eu³⁺) peut donc être négligée pour la plupart des ligands étudiés.

Ceci montre la plus grande affinité des ligands polyazotés aromatiques pour les cations actinide(III) par rapport aux cations lanthanide(III), et fournit donc une nouvelle preuve du caractère plus mou des cations An(III) par rapport aux cations Ln(III). Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'un caractère covalent plus marqué pour la liaison N-An(III) que pour la liaison N-Ln(III).

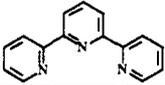
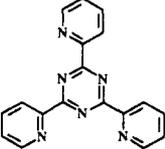
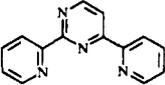
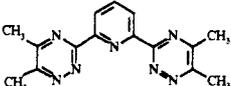
		logβ ₁ (Am ³⁺) – logβ ₁ (Eu ³⁺)	logβ ₂ (Am ³⁺) – logβ ₁ (Eu ³⁺)
Tpy		1,0	2,6
TPTZ		- 0,1	0,9
Pyr ₂ Pym		1,4	2,1
Me-Btp		1,2	4,1

Tableau 19. Comparaison des constantes de complexation de Eu³⁺ et Am³⁺ pour Tpy, TPTZ, Pyr₂Pym et Me-Btp

Le Tableau 19 montre qu'en milieu MeOH/H₂O (76/24%vol.) la TPTZ est la molécule la moins sélective de Am³⁺ par rapport à Eu³⁺ parmi les quatre ligands présentés, aussi bien au niveau de la formation du complexe ML que du complexe ML₂. On peut également noter que la Me-Btp présente la sélectivité de complexation Am/Eu la plus importante pour la formation du complexe ML₂.

Des études ont été réalisées au laboratoire par C. Rabbe, afin de calculer les énergies des HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des différents ligands polyazotés présentés ici. Les valeurs, regroupées sur la Figure 60, ont été déterminées par un calcul de chimie quantique *ab initio* au niveau Hartree Fock, avec une base d'orbitales 6-31G*. D'autres calculs ont été réalisés pour des molécules substituées par des groupements alkyles. Les différences observées avec les structures non substituées sont négligeables.

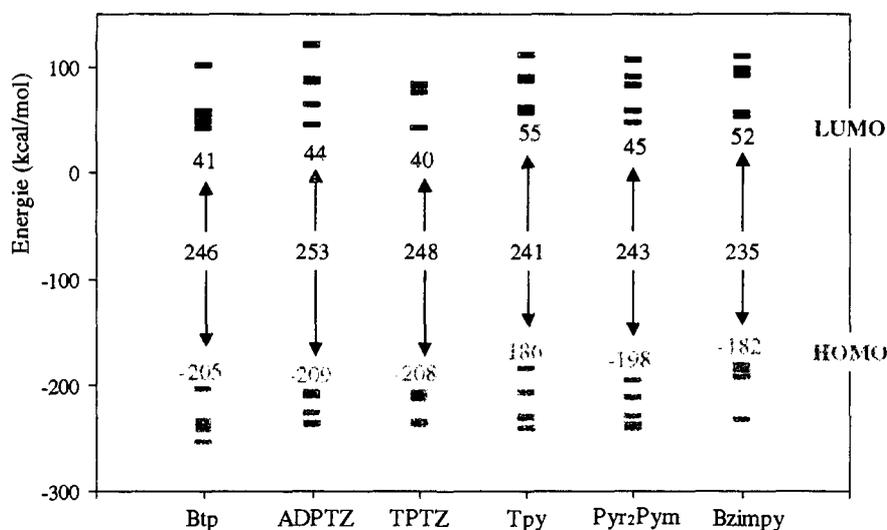


Figure 60. Energie des orbitales moléculaires de différents ligands polyazotés calculée par chimie quantique. Les chiffres en vert représentent l'énergie des HOMO, les chiffres en bleu l'énergie des LUMO et les chiffres en noir la différence de ces deux énergies.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO d'un ligand polyazoté est corrélée à sa mollesse [23]. En effet, cette différence est grande pour les molécules dures et petite pour les molécules molles (cf. page 23).

Les valeurs présentées sur la Figure 60 confirment le caractère mou des ligands polyazotés étudiés, puisque la différence d'énergie entre HOMO et LUMO est relativement faible, de l'ordre de 240 kcal/mol. La dureté de chacun des ligands augmente selon l'ordre suivant : Bzimpy < Tpy < Pyr₂Pym < Btp < TPTZ < ADPTZ.

Cet ordre correspond à l'augmentation de la stabilité du complexe LnL³⁺ dans MeOH/H₂O (76/24 %vol.), indiquée dans le Tableau 18, exception faite du complexe TpyLu³⁺ (cf. Figure 62). Il existe donc une corrélation directe entre la dureté d'un ligand polyazoté et la stabilité des complexes qu'il forme avec les lanthanides(III). Ceci confirme le principe HSAB, puisque les cations lanthanide(III), qui sont considérés comme des acides durs, forment des complexes plus stables avec des molécules dures. Les ligands azotés étant des molécules molles, la stabilisation des complexes LnL³⁺ sera d'autant plus importante que la mollesse du ligand sera faible. La théorie des orbitales frontières s'applique bien dans ce cas.

Cependant, cette corrélation n'est pas valable pour l'américium(III). Le simple caractère de dureté-mollesse du ligand azoté ne permet pas d'expliquer la stabilité des complexes formés avec Am(III). Il existe donc probablement des interactions supplémentaires entre les orbitales du cation et celles du ligand. Une possibilité est peut être l'existence d'une rétro-donation d'électrons depuis les orbitales de valence occupées ou les orbitales f des actinides vers les orbitales vides des ligands azotés. Il faudra alors prendre également en compte l'énergie de l'orbitale LUMO du ligand pour tenter de comprendre la stabilité des complexes AmL³⁺.

Le caractère plus ou moins dur d'un ligand polyazoté ne suffit donc pas à expliquer sa sélectivité de complexation Am(III)/Eu(III) en milieu MeOH/H₂O (76/24 %vol.).

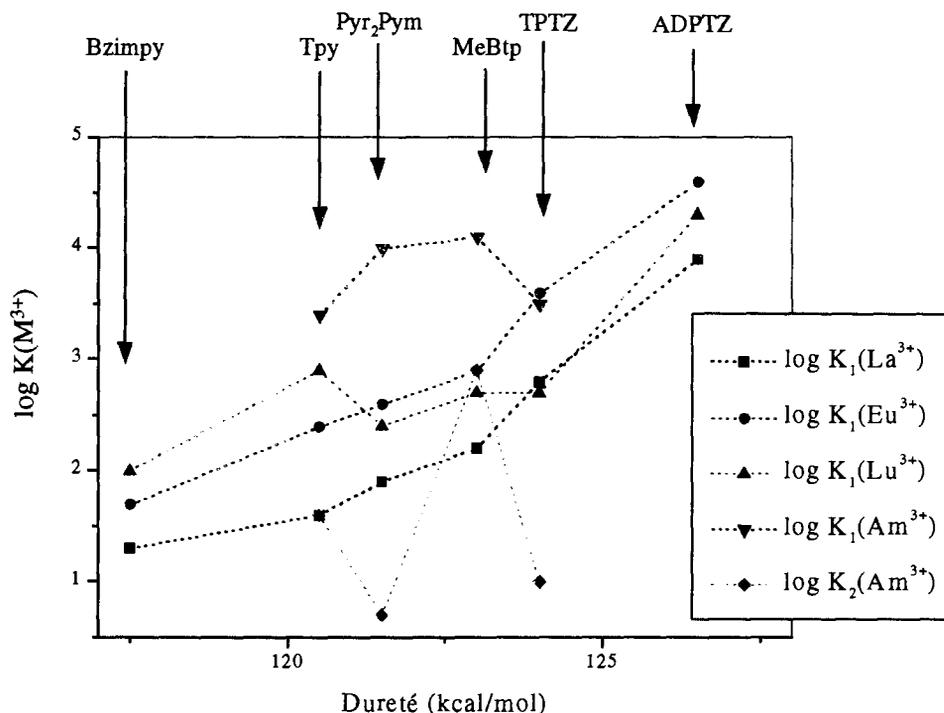


Figure 61. Tracé des valeurs des constantes de complexation des Ln^{3+} et de Am^{3+} par des ligands polyazotés en fonction de leur dureté

IV. Affinité relative des ligands azotés vis à vis de H^+ , Ln^{3+} et Am^{3+}

Les ligands polyazotés, qui sont des bases de Lewis, ont tendance à se protoner en milieu acide. Afin de connaître l'affinité relative de chaque ligand L pour les cations lanthanide(III) et les cations actinide(III) en fonction de l'acidité de la solution, on définit un facteur d'affinité FA comme :

$$\text{FA} = \frac{\text{concentration d'actinides(III) complexés}}{\text{concentrations de lanthanides(III) complexés}} = \frac{\sum [\text{AnL}_i^{3+}]}{\sum [\text{LnL}_j^{3+}]} \quad \text{Equation 49}$$

Le facteur d'affinité FA est fonction du pH de la solution, des concentrations totales de lanthanide, d'actinide et de ligand, des constantes de protonation du ligand et des constantes de complexation des cations métalliques.

Dans le cas d'une solution acide contenant L, Eu^{3+} et Am^{3+} , le paramètre FA permet d'évaluer le rapport de la concentration du ligand engagé sous forme de complexes d'actinides sur la concentration de ligand engagé sous forme de complexes de lanthanides. Il s'exprime alors sous la forme :

$$\text{FA} = \frac{\sum \beta_i(\text{Am})[\text{L}]^i}{\sum \beta_j(\text{Eu})[\text{L}]^j} \cdot \frac{[\text{Am}^{3+}]}{[\text{Eu}^{3+}]} \quad \text{Equation 50}$$

où [L] et $[\text{M}^{3+}]$ sont les concentrations de ligand et de métal libre à l'équilibre.

Lorsque FA est supérieur à 1, le ligand L présente davantage d'affinité pour Am(III) que pour Eu(III). La Figure 62 représente les variations du facteur d'affinité Am/Eu pour quatre ligands polyazotés en fonction du pH et de la concentration du ligand, pour des concentrations de cations fixées arbitrairement à $[Eu^{3+}] = [Am^{3+}] = 10^{-2}$ mol/L.

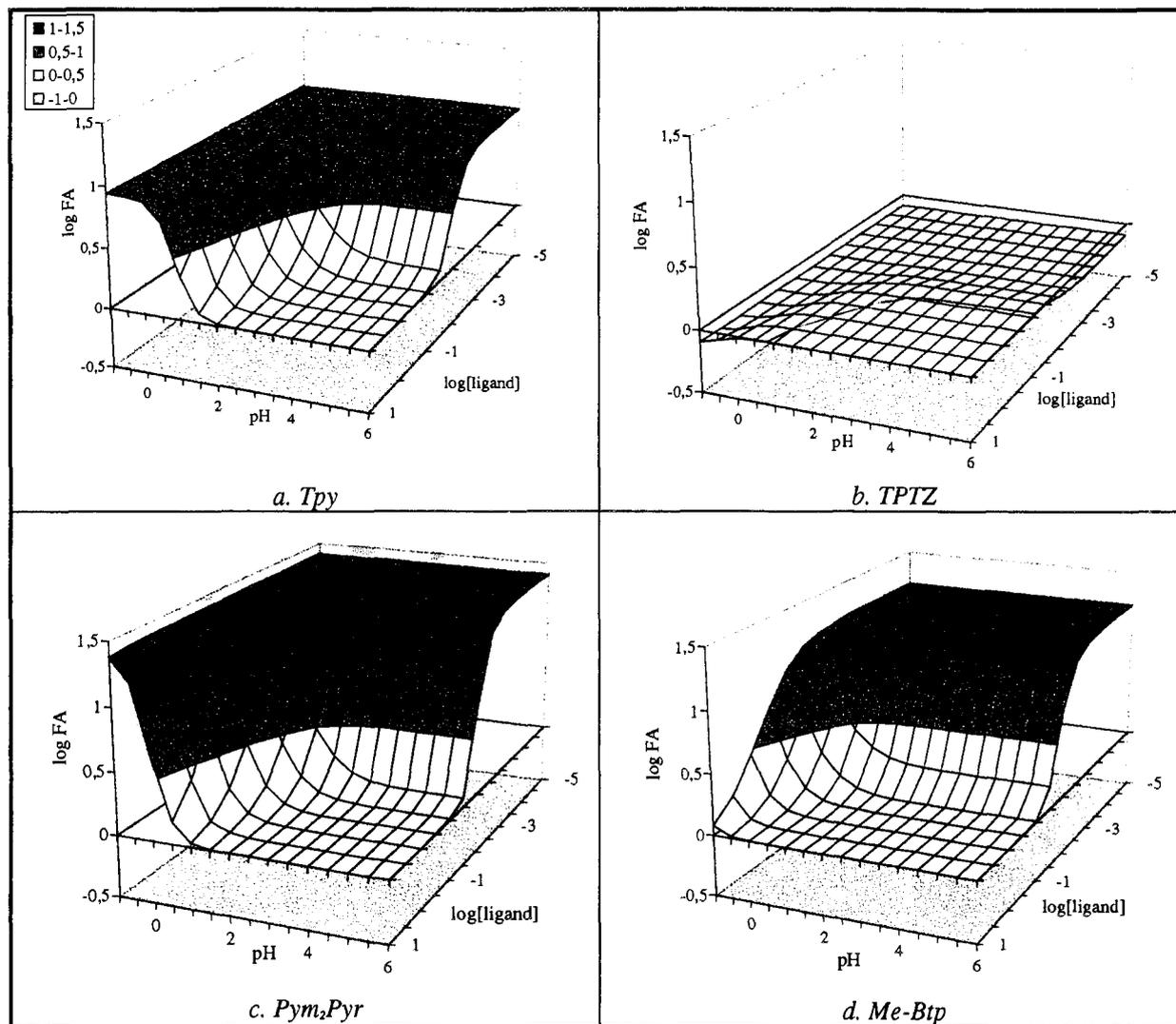


Figure 62. Facteur d'affinité Am/Eu pour quatre ligands polyazotés en fonction de leur concentration et du pH $[Eu^{3+}]_0 = [Am^{3+}]_0 = 10^{-2}$ mol/L, milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24 %vol.), 25°C

Le facteur d'affinité de la plupart des ligands polyazotés que nous avons étudiés s'écrit :

$$FA = \frac{K_1(Am).(1+K_2(Am).[L])}{K_1(Eu)} \cdot \frac{[Am^{3+}]}{[Eu^{3+}]} \quad \text{Equation 51}$$

puisque la stabilité des complexes EuL_2 est très faible.

Pour la Me-Btp, qui forme des complexes ML_3 relativement stables, l'équation devient :

$$FA = \frac{K_1(Am).(1+K_2(Am).[L]+K_3(Am).[L]^2)}{K_1(Eu).(1+K_2(Eu).[L]+K_3(Eu).[L]^2)} \cdot \frac{[Am^{3+}]}{[Eu^{3+}]} \quad \text{Equation 52}$$

La constante de complexation $K_3(Eu)$ n'ayant pu être déterminée, nous avons fait les calculs en faisant l'hypothèse d'un complexe unique d'euprium(III).

A pH suffisamment élevé, le facteur d'affinité dépend uniquement de la concentration de ligand. En effet, le ligand n'étant pas protoné, seuls Am^{3+} et Eu^{3+} sont en compétition au niveau de ses sites de complexation. Dans le cas de Tpy, Pyr_2Pym et Me-Btp, log FA diminue avec l'augmentation de la concentration du ligand. Dans le cas de TPTZ, on observe la variation inverse (cf. Figure 63).

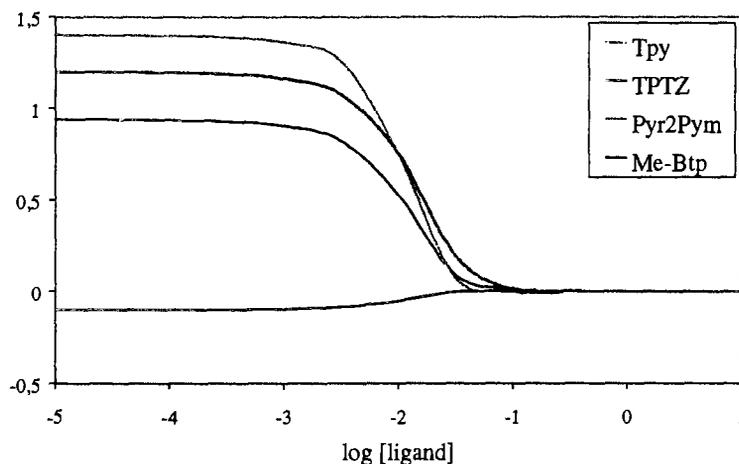


Figure 63. Variation du facteur d'affinité (Am/Eu) de quatre ligand polyazotés en fonction de la concentration totale de ligand à pH = 6, MeOH/H₂O (76/24%vol.), milieu chlorure

Lorsque la concentration de ligand est faible (inférieure à 10^{-3} mol/L), le facteur d'affinité peut s'écrire :

$$\text{FA} = \frac{K_1(\text{Am})}{K_1(\text{Eu})} \cdot \frac{[\text{Am}^{3+}]}{[\text{Eu}^{3+}]} \quad \text{Equation 53}$$

Le facteur d'affinité est indépendant de la concentration en ligand et il ne dépend que des constantes de formation des complexes de stœchiométrie ML, puisque les concentrations totales en europium(III) et en américium(III) sont égales. On obtient alors une valeur de log FA positive pour Tpy, Pyr_2Pym et Me-Btp et une valeur négative pour TPTZ, reflétant la stabilité relative des complexes AmL et EuL (cf. Tableau 18) ; la Pyr_2Pym présente donc le facteur d'affinité maximum dans ces conditions. Cependant, la quantité de ligand en solution étant faible, la quantité de cations (Eu ou Am) qui peut être complexée est très faible (inférieure à 10 %).

Lorsque la concentration de ligand augmente (entre 10^{-3} mol/L et 10^{-1} mol/L), davantage de sites de complexation sont disponibles pour les deux cations métalliques. La compétition entre Eu^{3+} et Am^{3+} diminue et log FA tend vers une valeur nulle pour une concentration de ligand supérieure à 10^{-1} mol/L. Pour ces concentrations de ligand, log FA conserve une valeur nulle, car la totalité des cations présents en solution sont complexés.

Pour des concentrations de ligand comprises entre 10^{-2} mol/L et 10^{-1} mol/L, la Me-Btp est la molécule la plus sélective de Am^{3+} , puisque c'est elle qui forme les complexes AmL_2 et AmL_3 les plus stables.

Lorsque le pH diminue, le proton entre en compétition avec l'europium et l'américium au niveau des sites de complexation du ligand, qui deviennent moins disponibles pour complexer les cations métalliques Eu^{3+} et Am^{3+} . Il faut atteindre une concentration de ligand plus importante qu'à pH neutre pour complexer les deux cations et voir tendre la valeur de log

FA vers 0. Le facteur d'affinité conserve donc une valeur élevée, en valeur absolue, sur une gamme de concentration de ligand beaucoup plus étendue. Ceci est dû au fait que la concentration relative de ligand réellement disponible pour complexer les cations métalliques, c'est-à-dire non protoné, est faible puisque l'acidité de la solution est forte. Tpy, Pyr₂Pym et TPTZ conservent donc un facteur d'affinité élevé (en valeur absolue) pour des concentrations en proton supérieures à 1 mol/L, mais les quantités de cation métallique complexé sont assez faibles.

En revanche, la comparaison des nappes pour chacun des quatre ligands polyazotés montre que la Me-Btp est la molécule dont le facteur d'affinité est le moins sensible au pH de la solution. En effet, ses constantes de protonation étant les plus faibles, elle conserve la même variation du facteur d'affinité entre pH = 6 et pH = 2. La Me-Btp permet donc de complexer une quantité de cation métallique relativement importante tout en gardant un facteur d'affinité Am/Eu supérieur à 1, même à forte acidité.

Ces observations restent assujetties au choix des conditions expérimentales, et en particulier au milieu méthanol/eau utilisé. En effet, comme nous l'avons vu, le pourcentage de méthanol dans l'eau a une influence sur les constantes de protonation et de complexation. De plus, cette influence est différente pour chacun des ligands étudiés. L'échelle de comparaison des ligands et de leur affinité relative vis à vis du proton, des lanthanides(III) et des actinides(III) dépend donc du diluant utilisé.

V. Conclusion

L'étude qui vient d'être exposée a permis de déterminer, en milieu homogène hydro-alcoolique, les constantes de protonation de différents ligands polyazotés aromatiques, ainsi que leurs constantes de complexation de trois cations lanthanide(III) et de l'américium(III).

Nous avons montré que les ligands polyazotés dont le caractère de donneur mou a été mis en évidence, présentent une sélectivité de complexation en phase homogène vis à vis de l'américium(III) par rapport aux lanthanides(III). L'affinité de ces molécules azotées pour le proton ne peut apparemment pas être corrélée directement avec son affinité de complexation des ions trivalents des séries *f*. Cependant, le caractère de dureté-mollesse du ligand est relié directement à la stabilité des complexes formés avec les lanthanides en milieu MeOH/H₂O. En effet, plus le ligand est dur, plus le complexe LnL³⁺ est stable. Cette corrélation, qui n'est pas valable dans le cas de Am³⁺, n'a pas permis d'expliquer à elle seule l'intensité de la sélectivité de complexation Am/Eu des ligands polyazotés étudiés.

L'influence de la nature du solvant sur les constantes de protonation de trois ligands azotés et sur leurs constantes de complexation vis à vis de l'euporium(III), est différente selon la nature du ligand étudié et selon la nature de l'équilibre considéré. La comparaison de l'affinité de plusieurs ligands azotés pour un cation dans un mélange MeOH/H₂O peut donc être totalement différente de celle obtenue dans l'eau.

Néanmoins, de toutes les molécules étudiées, la Me-Btp, qui est la molécule la moins basique, possède l'affinité la plus grande pour les cations lanthanide(III) et américium(III). La compétition proton / cation étant très faible au niveau des sites de coordination de la Me-Btp, ce ligand permet d'obtenir un facteur d'affinité Am/Eu relativement important à forte acidité.

Des deux ligands Tpy et TPTZ, la TPTZ est la moins basique, mais la Tpy est celle qui présente la plus grande sélectivité de complexation Am(III)/Eu(III) en milieu MeOH/H₂O(76/24%vol.)

Ces différentes caractéristiques, mises en évidence pour différents ligands polyazotés aromatiques, sont à la base d'une séparation par extraction liquide-liquide des éléments des séries *4f* et *5f*.

Troisième Partie.

*Extraction synergique de
l'américium(III) et de l'euporium(III)
par des systèmes impliquant
un ligand polyazoté*

La première partie de cet ouvrage a mis en évidence la capacité de certains systèmes synergiques, contenant un ligand polyazoté, à séparer les actinides(III) des lanthanides(III). La complexation sélective des actinides(III) a été étudiée dans la deuxième partie pour différents ligands polyazotés en phase homogène hydro-alcoolique plus ou moins acide.

Cependant, ces ligands ne possèdent pas l'affinité et la lipophilie suffisantes pour permettre une extraction directe dans un solvant aliphatique. C'est pourquoi un acide carboxylique lipophile leur est associé. L'étude de cette association et de son influence sur l'extraction des cations lanthanide(III) et actinide(III), qui peut à terme se traduire par le développement d'un procédé industriel de séparation des déchets nucléaires, fait l'objet de cette troisième partie.

Deux systèmes synergiques, appliqués à l'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} , ont été comparés : l'association de la 2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine (TPTZ) et de l'acide α -bromodécanoïque ($\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$) et l'association de la 2,2':6',2''-terpyridine (Tpy) et de l'acide α -bromodécanoïque. Ces deux systèmes sont dilués dans le TPH.

L'étude des systèmes synergiques est complexe car des équilibres multiples sont mis en jeu. Afin de limiter le nombre de réactions prépondérantes en solution, et en particulier les interactions entre le ligand et l'extractant en phase organique, des solutions diluées ont tout d'abord été utilisées, pour étudier l'extraction des cations par les deux mélanges synergiques.

Les performances de ces systèmes ainsi que les complexes formés ont ensuite été comparés dans le cas de milieux organiques concentrés, c'est-à-dire dans des conditions proches de celle d'un procédé.

Deux techniques d'analyse ont été utilisées, la spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps et la spectrométrie gamma.

Chapitre 1. Introduction

I. Systèmes synergiques étudiés

I.1. Présentation des extractants

Parmi les ligands neutres polyazotés considérés dans la partie précédente, deux d'entre eux, disponibles dans le commerce, ont fait l'objet d'une étude approfondie en synergie avec un acide carboxylique : la 2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine (TPTZ) et la 2,2':6',2''-terpyridine (Tpy) (cf. Figure 64).

L'étude du système TPTZ / acide α -bromodécanoïque ($H\alpha BrC_{10}$) appliqué à l'extraction des cations américium(III) et europium(III) a tout d'abord été envisagée. L'objectif était de consolider l'analyse entreprise par Vitorge dans le décanol [29], afin d'obtenir un éclairage plus complet sur les complexes formés et les équilibres mis en jeu.

Le solvant choisi pour solubiliser l'acide carboxylique et la TPTZ est le Tétrahydrofur (THF), solvant aliphatique utilisé dans les procédés PUREX et DIAMEX. Il s'agit d'une coupe de distillation pétrolière dont le nombre moyen de carbones par carbure aliphatique est égal à 12. Sa constante diélectrique est très faible, puisqu'elle est voisine de 2.

Ce système a ensuite été comparé au système Tpy / acide α -bromodécanoïque dilué lui aussi dans le THF. Ce mélange semble mettre en œuvre des mécanismes analogues, mais avec des performances différentes, comme le montre l'étude de Hagström *et al.* [71].

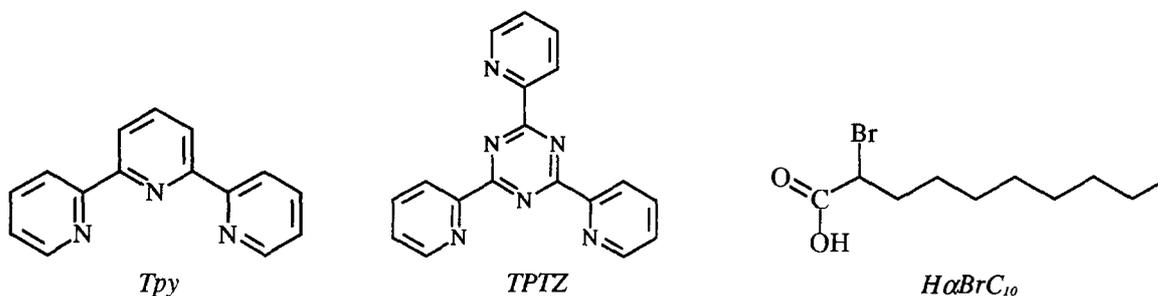


Figure 64. Ligands azotés et acide carboxylique étudiés en extraction synergique

Le choix de l'acide α -bromodécanoïque, bien qu'il ne réponde pas au critère CHON (il n'est pas composé uniquement d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote), comme partenaire dans ces systèmes synergiques repose sur ses différentes propriétés :

↳ c'est un produit commercial liquide, miscible au THF en grandes proportions,

- ↳ c'est un acide de faible pKa, du fait de l'effet inductif électro-attracteur de l'atome de brome (pKa (acide décanoïque) = 9,5, pKa (acide α -bromodécanoïque) = 7,3 dans DMSO-H₂O), ce qui favorise l'échange cationique avec le métal,
- ↳ c'est un composé suffisamment lipophile,
- ↳ c'est un composé polaire qui augmente la solubilité du ligand azoté dans le TPH.

Des études réalisées au laboratoire ont démontré la supériorité des acides α -cyanocarboxyliques, répondant au critère CHON, sur l'acide α -bromodécanoïque, au niveau des performances d'extraction [90]. Ces composés solides sont cependant peu solubles dans les alcanes. Par ailleurs, ils n'existent pas commercialement et doivent être synthétisés à façon.

I.2. Etude des interactions entre le ligand et l'extractant

Les systèmes synergiques étudiés impliquent un acide carboxylique et un ligand neutre plutôt basique. Différentes interactions peuvent exister en phase organique et les deux principales dans ce type de mélanges sont :

- ↳ dimérisation de l'acide carboxylique,
- ↳ formation d'un complexe entre l'acide carboxylique et le ligand azoté.

Afin de mettre en évidence ces interactions, et de les caractériser d'une manière plus précise, deux techniques spectroscopiques ont été mises en œuvre, la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie RMN.

Le TPH étant un mélange d'isomères, nous avons choisi de le remplacer dans ces études par un autre solvant aliphatique plus simple tout en possédant des propriétés solvatantes comparables, le dodécane.

I.2.a. Dimérisation de l'acide H α BrC₁₀ dans le dodécane

Les acides carboxyliques sont connus pour se dimériser dans de nombreux solvants organiques [91]. La structure la plus probable pour ce dimère est un cycle plan fermé par deux liaisons hydrogène, comme le représente la Figure 65.

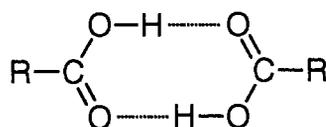


Figure 65. Dimérisation d'un acide carboxylique en phase organique

Les acides carboxyliques α -halogénés sont plus "forts" que leurs homologues non-halogénés, ce qui diminue généralement la force des liaisons hydrogène et donc déstabilise le dimère. Vitorge [29] a montré, par dosage pH-métrique, que la forme acide de H α BrC₁₀ est monomère dans le décanol mais la forme basique polymérise.

Nous avons essayé de mettre en évidence la dimérisation de l'acide α -bromodécanoïque dans le dodécane, qui a plus tendance à favoriser la dimérisation que le décanol de part son faible pouvoir dissociant (constante diélectrique ~ 2).

❖ *Etude par spectrophotométrie infrarouge*

Les spectres d'absorption de différentes solutions d'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le dodécane (concentrations comprises entre 10^{-2} mol/L et 1 mol/L) ont été enregistrés dans le domaine de l'infrarouge sur une gamme d'énergie allant de $4\,000\text{ cm}^{-1}$ à 800 cm^{-1} .

Comme le montre la Figure 66, une variation de la concentration d'acide α -bromodécanoïque n'entraîne pas de déplacement de la bande d'absorption correspondant à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ ($1\,720\text{ cm}^{-1}$).

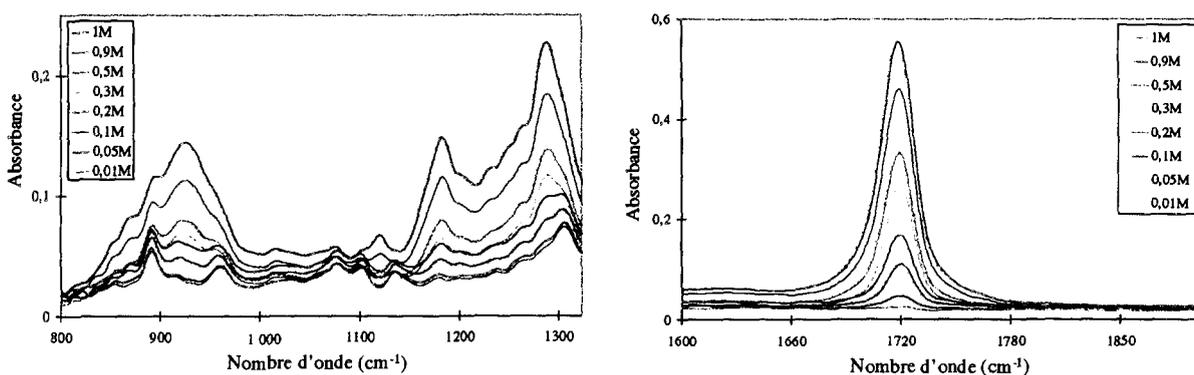


Figure 66. Variation du spectre infrarouge de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le dodécane en fonction de sa concentration - cristal d'ATR, température ambiante

En revanche, la bande d'absorption de la liaison $\text{C}-\text{O}$ ($1\,300\text{ cm}^{-1}$) subit un léger déplacement bathochrome d'environ 10 cm^{-1} , quand la concentration de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ passe de 10^{-2} mol/L à 1 mol/L. De plus, on observe des changements au niveau de la bande à 925 cm^{-1} , correspondant à la vibration de la liaison $\text{O}-\text{H}$. Pour les solutions concentrées, elle apparaît sous la forme d'un pic large, alors que deux pics se distinguent pour les solutions diluées.

Ces deux modifications spectrales laissent à penser que l'hydrogène de la fonction OH serait engagé dans une liaison hydrogène. Cependant, l'absence de déplacement de la bande d'absorption de la fonction carbonyle ne permet pas de conclure quant à la formation d'un dimère d'acide α -bromodécanoïque.

❖ *Etude par spectroscopie RMN*

Pour mettre en évidence la dimérisation de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, nous avons mis en œuvre une autre technique spectroscopique. L'étude de la polymérisation d'une espèce peut être suivie par spectroscopie RMN, en mesurant le déplacement chimique des différents atomes impliqués en fonction de sa concentration.

① Principe de l'étude de l'oligomérisation

L'équilibre d'association dans le cas d'un acide carboxylique HA peut s'écrire de la manière suivante :



En supposant la formation d'un seul agrégat de rang n , on pose C_1 et C_n les concentrations respectives de l'acide monomère et de l'agrégat, δ_1 et δ_n les déplacements

chimiques d'un atome du monomère et de l'agrégat. La concentration totale en acide carboxylique devient alors :

$$C = C_1 + n.C_n \quad \text{Equation 54}$$

En supposant que l'échange monomère-oligomère est rapide par rapport à la relaxation des noyaux, le déplacement chimique observé δ d'un noyau peut s'écrire :

$$\delta = \delta_1 \frac{C_1}{C} + n.\delta_n \frac{C_n}{C} \quad \text{Equation 55}$$

La constante d'équilibre apparente définissant l'Equilibre 29 s'écrit alors :

$$K_n = \frac{[(HA)_n]}{[HA]^n} = \frac{C_n}{C_1^n} \quad \text{Equation 56}$$

A partir des Equation 54 et Equation 55, les concentrations des espèces monomère et oligomère peuvent écrire :

$$C_1 = C \frac{(\delta - \delta_n)}{(\delta_1 - \delta_n)} \quad C_n = \frac{C}{n} \cdot \frac{(\delta_1 - \delta)}{(\delta_1 - \delta_n)} \quad \text{Equation 57}$$

En supposant que $\delta_1 > \delta > \delta_n$, l'Equation 56 devient :

$$\log [C(\delta_1 - \delta)] = n \log [C(\delta - \delta_n)] + \log \left[\frac{K_n}{(\delta_1 - \delta_n)^{(n-1)}} \right] \quad \text{Equation 58}$$

Ainsi, la courbe $\log [1/n.C(\delta_1 - \delta)]$ en fonction de $\log [C(\delta - \delta_n)]$ est une droite de pente n dont l'ordonnée à l'origine permet d'atteindre la valeur de la constante apparente K_n .

② Application à l'acide α -bromodécanoïque

Les spectres ^1H et ^{13}C de différentes solutions d'acide HOBrC_{10} dans le dodécane (de 10^{-2} mol/L à 4 mol/L) ont été enregistrés à 25°C .

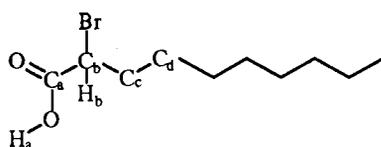


Figure 67. Molécule d'acide α -bromodécanoïque

Les déplacements chimiques correspondant aux protons H_a et H_b (cf. Figure 67) et aux carbones C_a , C_b et C_c sont représentés sur la Figure 68.

Le déplacement chimique de H_b , C_a et C_c suit une variation monotone dans la gamme de concentration étudiée. En revanche, le déplacement chimique des atomes H_a et C_b passe par un extremum. Cette variation est incompatible avec les équations développées précédemment,

qui prennent comme hypothèse la présence de seulement deux espèces en solution. Nous ne prendrons donc en compte dans notre étude que les déplacements chimiques des atomes H_b , C_a et C_c .

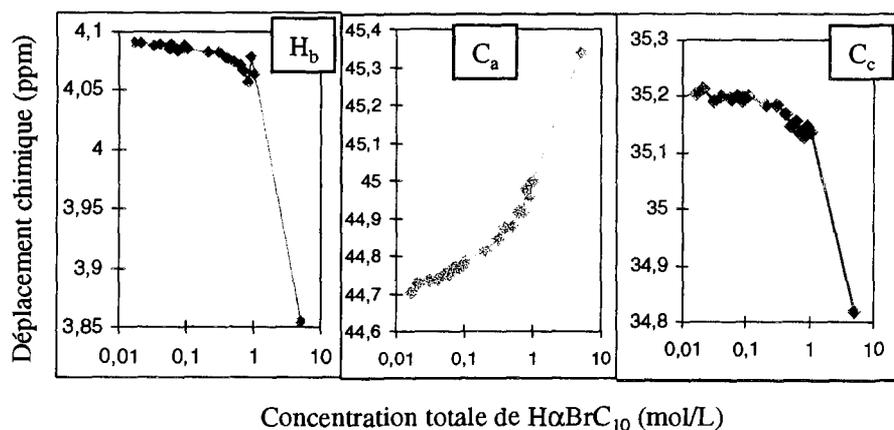


Figure 68. Déplacements chimiques 1H et ^{13}C de plusieurs atomes de la molécule d'acide $H\alpha BrC_{10}$ en fonction de sa concentration dans le dodécane, 300 MHz, 25°C

La Figure 69 présente les courbes $\log [C(\delta_1 - \delta)]$ en fonction de $\log [C(\delta - \delta_n)]$ correspondant à ces trois atomes. Elles sont tracées en faisant l'hypothèse des conditions limites suivantes :

- ↪ δ_1 est le déplacement chimique de l'atome considéré dans une solution de $H\alpha BrC_{10}$ de 10^{-2} mol/L dans le dodécane (pas d'oligomérisation en solution diluée),
- ↪ δ_n est le déplacement chimique de l'atome considéré dans une solution de $H\alpha BrC_{10}$ pure (acide supposé totalement oligomérisé),

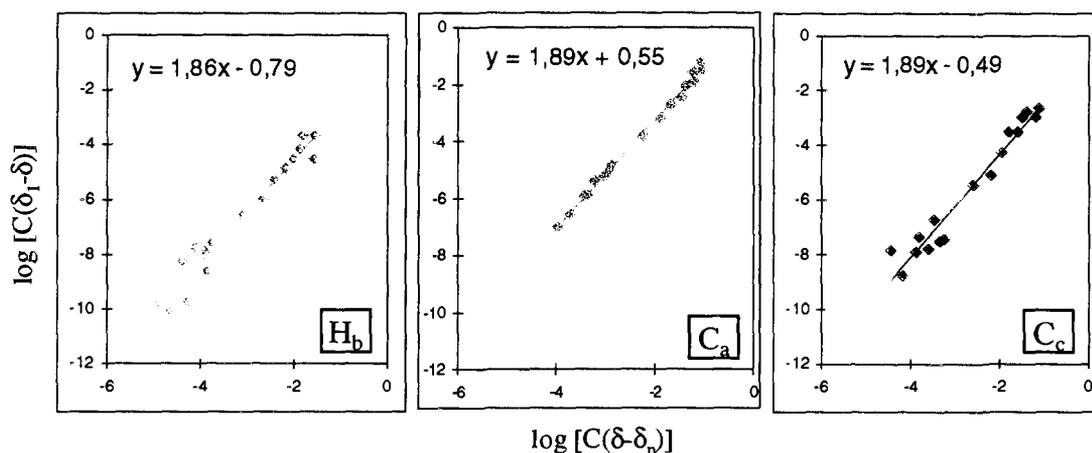


Figure 69. Détermination du nombre d'agrégation de l'acide $H\alpha BrC_{10}$ dans le dodécane

Ces courbes sont des droites de pente proche de 2. Ceci confirme que l'acide s'agrège dans le dodécane sous forme de dimère.

L'ordonnée à l'origine de chacune de ces trois droites conduit à l'estimation d'une constante apparente de dimérisation de l'acide α -bromodécanoïque dans le dodécane. La moyenne de ces trois valeurs est :

$$\log K_2 = -0,6 \pm 0,5$$

La valeur ainsi déterminée est indicative, puisque l'écart-type qui lui correspond est relativement important. Cependant, l'ordre de grandeur obtenu montre que la constante de dimérisation de l'acide α -bromodécanoïque K_2 est relativement faible.

Pour comparaison, la constante de dimérisation de l'acide décanoïque déterminée dans le *n*-heptane est $\log K_2 = 2,0$ [92]. Sachant que l'ajout d'un groupement Br défavorise la formation de dimère, nos résultats sont cohérents avec les résultats décrits dans la littérature.

La dimérisation est un phénomène qui peut par conséquent pouvoir être négligé pour des concentrations d'acide α -bromodécanoïque inférieures à 0.1 mol/L dans un diluant aliphatique tel que le dodécane et par extension le TPH.

I.2.b. Interactions entre Tpy et $H\alpha BrC_{10}$ dans le dodécane

Les ligands azotés que nous avons étudiés étant des bases de Lewis, ils peuvent interagir avec l'acide carboxylique pour former des complexes en phase organique.

Vitorge [29] a considéré l'influence de la concentration d'acide α -bromodécanoïque sur le partage de la TPTZ. Il a ainsi observé la formation d'un composé dans le décanol de stœchiométrie $TPTZ(H\alpha BrC_{10})_2$. La constante de formation de ce composé est relativement faible, puisqu'elle a été évaluée à $\log K = -1,70$.

Nous avons essayé d'appréhender cette interaction dans le cas de la Tpy, qui est plus soluble que la TPTZ dans le dodécane. De plus, c'est un ligand plus basique que la TPTZ (cf. 2^{ème} Partie), il devrait donc interagir plus fortement avec l'acide α -bromodécanoïque.

❖ Etude par spectrophotométrie infrarouge

La méthode des variations continues a été utilisée afin d'observer des variations au niveau des bandes d'absorption infrarouge de l'acide $H\alpha BrC_{10}$ ou de la Tpy. L'étude a été réalisée à une concentration totale de 10^{-1} mol/L, qui constitue la limite de solubilité de la Tpy dans le dodécane.

Les spectres d'absorption dans le domaine de l'infrarouge correspondant à chacune des solutions Tpy + $H\alpha BrC_{10}$ dans le dodécane sont représentés sur la Figure 70.

La raie à 1720 cm^{-1} correspond à la liaison C=O de l'acide α -bromodécanoïque. Les bandes à 1565 et 1580 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons C=C et C=N de la terpyridine [49].

Une variation de l'intensité des différentes bandes en fonction de la concentration des deux composés est effectivement observée. En revanche, aucune modification de la forme de ces bandes, ni aucun déplacement des maxima d'absorbance n'ont été constatés au cours de cette étude. Il n'apparaît qu'une simple additivité des intensités.

La spectrophotométrie infrarouge ne nous a donc pas permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre l'acide $H\alpha BrC_{10}$ et la Tpy en phase organique.

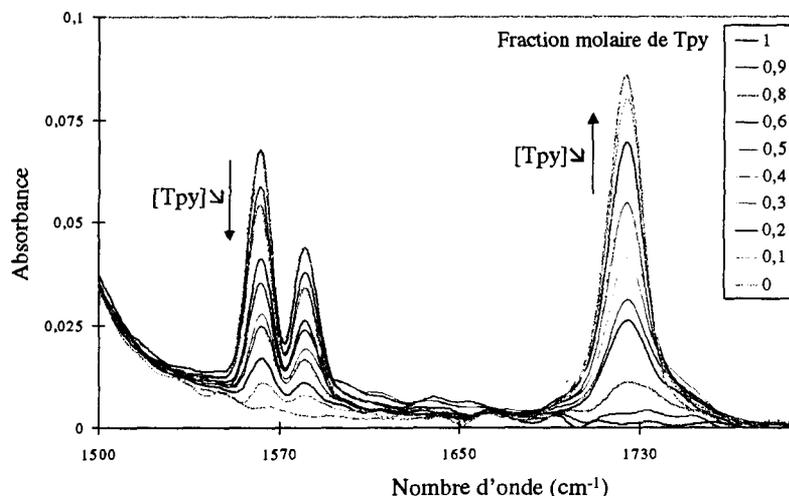


Figure 70. Variation du spectre infrarouge d'un mélange $H\alpha BrC_{10} + Tpy$ dans le dodécane en fonction de la fraction molaire de Tpy , $[H\alpha BrC_{10}] + [Tpy] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ - cristal d'ATR, température ambiante

Madic [93] avait été confronté aux mêmes difficultés, en essayant de mettre en évidence l'existence de composés d'association entre l'acide décanoïque et le nitrate de trilaurylammonium en solution. Il n'avait pu atteindre son but qu'en réalisant l'analyse des composés à l'état cristallisé et établir la formation par liaisons hydrogène d'un composé de stœchiométrie $R_3NHNO_3(HA)_2$. Etant donné que nous voulions mettre en évidence ces interactions en solution, nous avons utilisé une autre technique.

❖ *Etude par spectroscopie RMN*

La spectroscopie RMN a ensuite été mise en œuvre sur les mêmes solutions que celles utilisées en spectrophotométrie infrarouge. Les spectres 1H et ^{13}C ont été enregistrés et la variation des déplacements chimiques de différents atomes a été analysée.

La Figure 71 présente les déplacements chimiques du carbone du carbonyle de l'acide $H\alpha BrC_{10}$ et du carbone en position 2 d'un cycle latéral de la Tpy dans les mélanges $H\alpha BrC_{10} + Tpy$ dans le dodécane, en fonction de la fraction molaire d'acide carboxylique. Ces variations ont été comparées aux variations des déplacements chimiques de ces mêmes atomes observées pour les molécules seules dans le dodécane, en fonction de leurs concentrations.

Contrairement aux molécules seules, les déplacements chimiques des atomes de carbone dans le cas d'un mélange $Tpy + H\alpha BrC_{10}$ font apparaître des variations en fonction de la concentration de chaque ligand. Ces différences semblent prouver l'existence d'une interaction entre Tpy et $H\alpha BrC_{10}$ en solution organique.

L'interaction peut être représentée par l'équilibre suivant, en supposant que l'acide est monomère en solution :



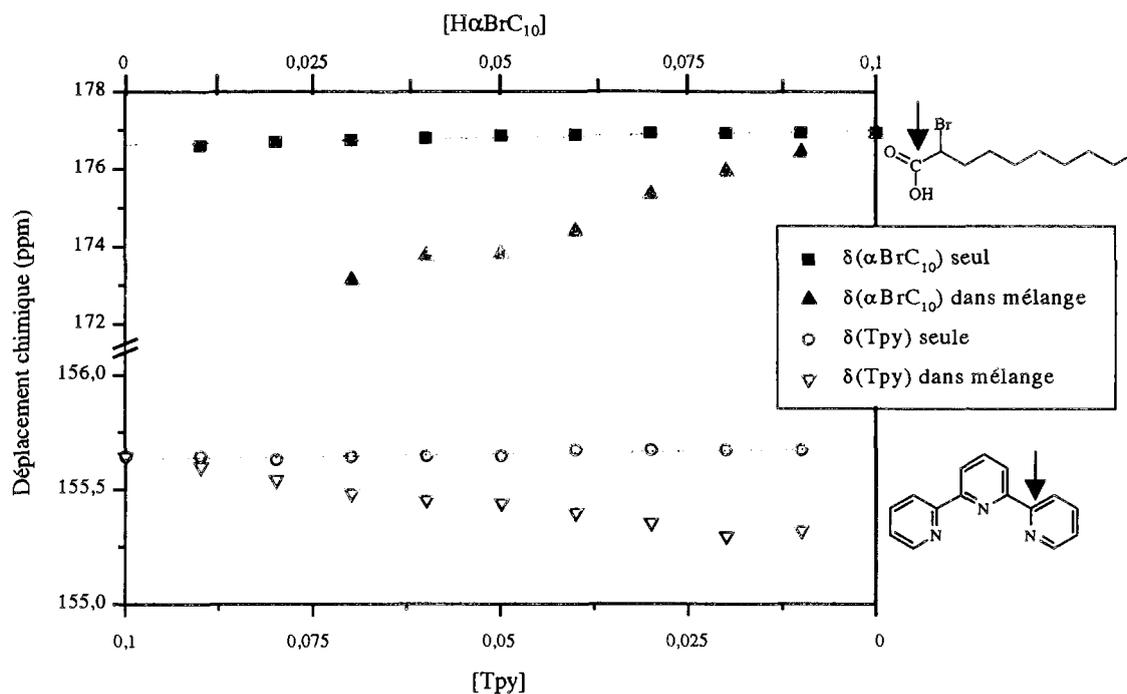


Figure 71. Déplacements chimiques ^{13}C d'un carbone de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et d'un carbone de Tpy pour des solutions de ligand seul et pour des mélanges $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ + Tpy dans le dodécane ($[\text{Tpy}] + [\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}] = 0,1 \text{ mol/L}$), en fonction de la concentration de ligand, 300 MHz, 25°C - Les carbones étudiés sont pointés d'une flèche.

La constante d'équilibre apparente de cette réaction s'écrit :

$$\beta_n = \frac{[\text{L}(\text{HA})_n]}{[\text{L}][\text{HA}]^n} \quad \text{Equation 59}$$

En supposant que cet équilibre est très rapide devant la relaxation des différents noyaux étudiés, les déplacements chimiques d'un atome de l'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ $\delta_{\text{HA}}^{\text{mélange}}$ et d'un atome de la Tpy $\delta_{\text{L}}^{\text{mélange}}$, dans une solution Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, s'écrivent respectivement :

$$\delta_{\text{HA}}^{\text{mélange}} = \delta_{\text{HA}} \frac{[\text{HA}]}{A_0} + n \cdot \delta_{\text{L}(\text{HA})_n}^{\text{HA}} \frac{[\text{L}(\text{HA})_n]}{A_0} \quad \text{Equation 60}$$

$$\delta_{\text{L}}^{\text{mélange}} = \delta_{\text{L}} \frac{[\text{L}]}{L_0} + \delta_{\text{L}(\text{HA})_n}^{\text{L}} \frac{[\text{L}(\text{HA})_n]}{L_0} \quad \text{Equation 61}$$

où δ_{HA} et $\delta_{\text{L}(\text{HA})_n}^{\text{HA}}$ sont les déplacements chimiques d'un atome de l'acide carboxylique pour une solution de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et pour une solution de Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$,

δ_{L} et $\delta_{\text{L}(\text{HA})_n}^{\text{L}}$ sont les déplacements chimiques d'un atome du ligand azoté pour une solution de Tpy et pour une solution de Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$,

A_0 et L_0 sont les concentrations totales d'acide carboxylique et de ligand azoté dans la solution.

Si on suppose que $n = 1$, les concentrations d'acide carboxylique libre, de complexe et de ligand azoté libre dans une solution de Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ sont égales à :

$$\overline{[HA]} = \frac{1 + (A_0 - L_0) \cdot \beta_1 + \sqrt{(1 - (A_0 - L_0) \cdot \beta_1)^2 + 4 \times A_0 \beta_1}}{2 \times \beta_1} \quad \text{Equation 62}$$

$$\overline{[L(HA)]} = A_0 - \overline{[HA]} \quad \text{et} \quad \overline{[L]} = L_0 - \overline{[L(HA)]} \quad \text{Equation 63}$$

A partir des équations précédentes, les courbes $\delta = f([\alpha\text{BrC}_{10}])$ ont été ajustées aux points expérimentaux de la Figure 71, par la méthode des moindres carrés, en faisant varier β_1 et en posant les valeurs limites suivantes à partir des points expérimentaux :

$$\delta_{L(HA)}^{\text{HA}} = 173 \text{ ppm et } \delta_{L(HA)}^{\text{L}} = 155,3 \text{ ppm}$$

Les courbes théoriques présentées sur la Figure 72 montrent qu'il existe bien une interaction entre Tpy et $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. L'ajustement des variations expérimentales des déplacements chimiques du carbone de l'acide carboxylique et du carbone du ligand azoté indique que le complexe formé pourrait être du type L(HA) ; la constante de formation correspondante serait alors : $\log \beta_1 = 2,5 \pm 0,1$. Des études complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse et comparer avec les expériences de Vitorge dans le cas de la TPTZ en milieu décanol [29].

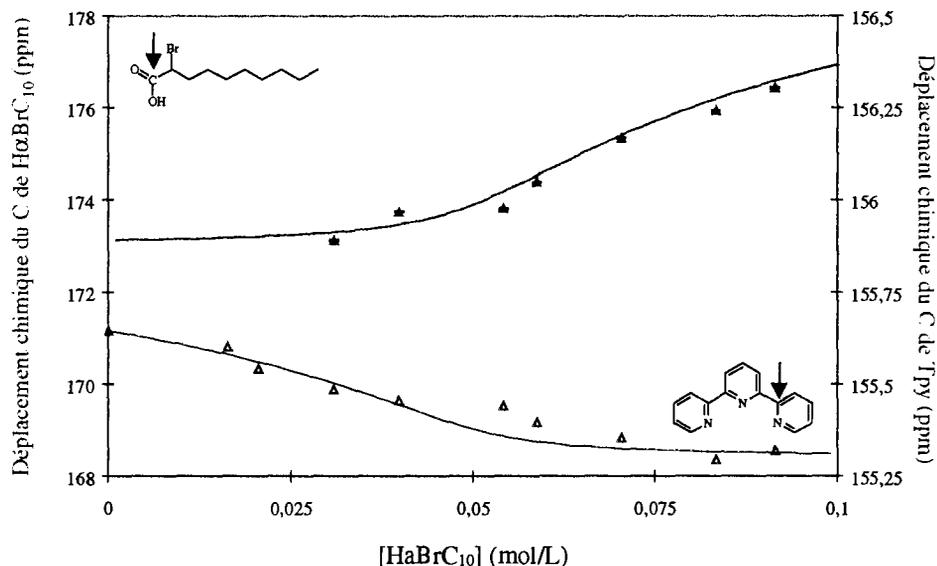


Figure 72. Ajustement des déplacements chimiques ^{13}C d'un carbone de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et d'un carbone de Tpy pour des mélanges $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10} + \text{Tpy}$ dans le dodécane ($[\text{Tpy}] + [\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}] = 0,1 \text{ mol/L}$), en fonction de la concentration d'acide carboxylique, 25°C - les carbones étudiés sont pointés d'une flèche

I.3. Coefficient de distribution d'un ligand azoté entre H_2O et TPH

Lorsque deux solutions immiscibles sont mises en contact, toutes les espèces présentes se partagent entre les deux phases. Dans le cas des systèmes d'extraction que nous avons étudiés, l'acide α -bromodécanoïque est suffisamment lipophile pour que l'on puisse négliger son partage. En revanche, le transfert des ligands azotés Tpy et TPTZ vers la phase aqueuse doit être étudié, notamment en fonction du pH de la solution. Le coefficient de distribution $D(L)$ d'un ligand L, entre une phase organique et une phase aqueuse, est défini comme le

rapport des concentrations de ligand sous ses différentes formes dans les deux phases, une fois l'équilibre atteint.

Si l'on suppose que le ligand n'est présent en phase organique que sous sa forme neutre, et qu'il peut être protoné en phase aqueuse, le coefficient de distribution s'écrit comme suit :

$$D(L) = \frac{[\overline{L}]_{eq}}{[L]_{eq} + \sum [LH_i^{i+}]_{eq}} \quad \text{Equation 64}$$

$D(L)$ tend vers une valeur limite $D_0(L)$ lorsque le pH de la phase aqueuse est suffisamment élevé pour que le ligand ne se protone pas :

$$D_0(L) = \frac{[\overline{L}]_{eq}}{[L]_{eq}} \quad \text{Equation 65}$$

I.3.a. Cas du ligand azoté seul en phase organique

Le partage de la Tpy entre le TPH et une phase aqueuse acide (HNO_3) a été déterminé en fonction du pH à l'équilibre. Les concentrations à l'équilibre de la Tpy dans la phase aqueuse et dans la phase organique ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption UV-visible (cf Annexe 12). La Figure 73 rend compte de la variation de $D(Tpy)$ pour deux concentrations initiales de Tpy étudiées.

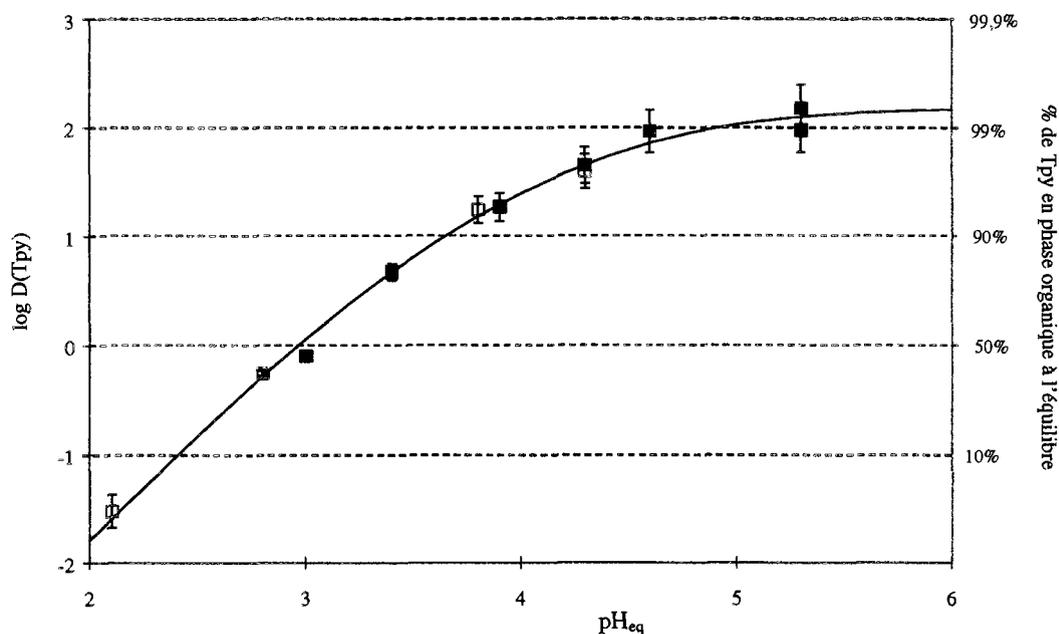


Figure 73. Variation du coefficient de distribution de la Tpy entre le TPH et une phase aqueuse nitrique en fonction du pH à l'équilibre, $[Tpy]_o = 0,001 \text{ mol/L}$ pour ■ et $0,01 \text{ mol/L}$ pour □, 22°C

Le partage de la Tpy en faveur de la phase aqueuse augmente avec l'acidité de cette dernière à l'équilibre et tend vers une valeur limite pour des pH proches de la neutralité. Les valeurs du coefficient de distribution sont indépendantes de la concentration initiale de Tpy.

D'après les Equation 64 et Equation 65, le coefficient de distribution s'exprime comme suit :

$$D(\text{Tpy}) = \frac{D_0(\text{Tpy})}{1 + K_1^{\text{H}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{eq}} + K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{eq}}^2} \quad \text{Equation 66}$$

où K_1^{H} et K_2^{H} sont les constantes de protonation de la Tpy dans une phase aqueuse nitrique.

La courbe $\log D(\text{Tpy}) = f(\text{pH}_{\text{eq}})$ ainsi définie a été ajustée aux points expérimentaux par optimisation des paramètres $D_0(\text{Tpy})$, K_1^{H} et K_2^{H} . Les valeurs suivantes ont été obtenues :

$$\begin{aligned} D_0(\text{Tpy}) &= 154 \\ \log K_1^{\text{H}} &= 4,6 \\ \log K_2^{\text{H}} &= 3,3 \end{aligned}$$

Les valeurs des constantes de protonation obtenues sont très proches de celles déterminées précédemment, bien que le co-ion utilisé soit différent (chlorure ou nitrate).

Pour un pH de 3,7, 90% de la Tpy restent en phase organique après contact avec la phase aqueuse nitrique.

Le coefficient de distribution de la TPTZ entre le TPH et l'eau n'a pas pu être évalué en raison de la faible solubilité du ligand dans la phase organique. Cependant, on peut considérer que le transfert de la TPTZ vers la phase aqueuse est plus faible que dans le cas de la Tpy, car la TPTZ est moins hydrophile et moins basique que la Tpy.

I.3.b. Cas du ligand azoté associé à l'acide carboxylique en phase organique

La définition précédente du coefficient de distribution d'un ligand polyazoté entre deux phases n'est plus valable lorsque le ligand interagit en phase organique avec un acide carboxylique. Il faut prendre en compte cette interaction en plus des équilibres de partage et de protonation.

Les coefficients de distribution de la Tpy et de la TPTZ ont été déterminés en présence d'acide α -bromodécanoïque 1 mol/L, par spectrophotométrie UV-visible. La Figure 74 représente la variation de $D(L)$ en fonction du pH, pour une concentration de ligand azoté égale à 0,02 mol/L.

Cette figure montre que, pour un même rapport de concentrations $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ /ligand azoté, le partage du ligand entre le TPH et l'eau est plus important dans le cas de la Tpy. Pour un pH inférieur à 1,5, plus de 20 % de Tpy sont transférés en phase aqueuse, alors qu'on observe seulement une perte de 1 % pour la TPTZ. Ceci indique que l'affinité de la TPTZ pour la phase aqueuse dans ces conditions est beaucoup plus faible que dans le cas de la Tpy. Parmi les hypothèses que l'on peut avancer pour expliquer cette différence, on peut citer la basicité plus faible de la TPTZ et sa solubilité plus faible dans l'eau.

La comparaison de la variation du coefficient de partage de la Tpy avec celle présentée dans le paragraphe précédent en absence d'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ (Figure 73) fait apparaître très clairement une interaction, déjà mise en évidence par RMN, et qui favorise le maintien de Tpy

dans les phases organiques. En effet, en absence d'acide α -bromodécanoïque, la perte de ligand en phase aqueuse devient importante à partir de pH 3,5.

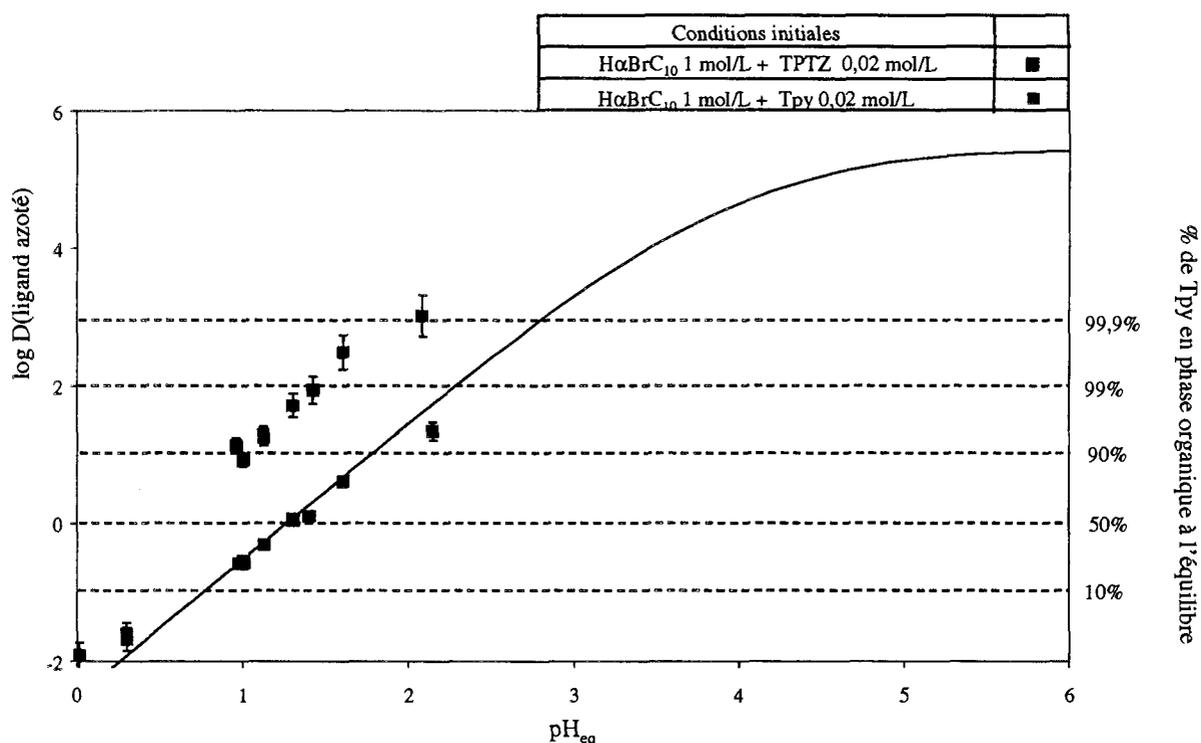


Figure 74. Variation du coefficient de distribution de la Tpy entre deux phases en fonction du pH à l'équilibre
 Phase organique : Tpy ou TPTZ + H α BrC₁₀ dilué dans le TPH
 Phase aqueuse : HNO₃ dans H₂O, température ambiante
 La courbe en trait plein est un ajustement à partir de la constante β_1 (vide infra)

En supposant, comme au cours de l'étude par RMN décrite plus haut, que cette interaction conduise à la formation d'un composé du type L(HA), les différents équilibres mis en jeu sont les suivants :



Le coefficient de distribution de la Tpy $D(\text{Tpy})$ s'écrit alors :

$$D(\text{Tpy}) = \frac{D_0(\text{Tpy})}{1 + K_1^H \cdot [H^+]_{\text{eq}} + K_1^H K_2^H \cdot [H^+]_{\text{eq}}^2} \cdot (1 + \beta_1 \cdot [\bar{HA}]) \quad \text{Equation 67}$$

La concentration d'acide carboxylique libre en phase organique est définie par :

$$[\overline{\text{HA}}] = \frac{2.A_0.(1 + \alpha/D_0(L))}{1 + \alpha/D_0(L) - \beta_1(A_0 - L_0) + \sqrt{(1 + \alpha/D_0(L) + \beta_1(A_0 - L_0))^2 + 4.L_0.\beta_1(1 + \alpha/D_0(L))}}$$

Equation 68

où A_0 et L_0 sont les concentrations totales d'acide carboxylique et de ligand azoté.

La courbe $\log D(\text{Tpy}) = f(\text{pH}_{\text{eq}})$, décrite par l'équation ci-dessus, a été ajustée aux points expérimentaux, à partir des valeurs de $D_0(L)$, K_1^H et K_2^H déterminées au cours de l'étude en solutions diluées : $D_0(\text{Tpy}) = 154$, $\log K_1^H = 4,6$, $\log K_2^H = 3,3$.

Par une méthode des moindres carrés, la courbe présentée sur la Figure 74 a pu être tracée et la valeur obtenue pour la constante de formation du composé $\text{Tpy}(\text{H}\alpha\text{BrC}_{10})$ est : $\log \beta_1 = 3,7$. Cette constante est supérieure à celle déterminée au cours de l'étude des interactions en phase organique par RMN ($\log \beta_1 = 2,5$). Ces différences pourraient s'expliquer par la formation d'un autre composé entre l'acide carboxylique et le ligand azoté dans le TPH, par exemple $L(\text{HA})_2$, qui permettrait d'ajuster la courbe $\log D = f(\text{pH}_{\text{eq}})$ de manière plus précise aux données expérimentales. Nous n'avons malheureusement pas pu confirmer cette hypothèse par manque de temps.

L'absence de la valeur du coefficient de distribution de la TPTZ entre le TPH et l'eau à pH neutre (D_0) ne nous a pas non plus permis d'ajuster une courbe tenant compte de la formation du complexe $\text{TPTZ}(\text{H}\alpha\text{BrC}_{10})$ aux points expérimentaux de la Figure 74.

I.4. Conclusion

Bien que la spectrophotométrie infrarouge ne nous ait pas permis de mettre en évidence l'existence d'interactions en phase organique, la spectroscopie RMN a établi la formation de dimère d'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et la présence d'interactions entre $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et la Tpy dans le dodécane.

La dimérisation de l'acide α -bromodécanoïque en phase organique se présente cependant comme une réaction relativement marginale. Cet équilibre peut donc être négligé en solution diluée, dans le dodécane.

L'existence d'interactions entre $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy en phase organique a pu être mise en évidence par nos études. Cependant, bien que la constante d'équilibre correspondante n'ait pu être déterminée avec précision, nous considérerons en première approximation dans nos études que cette interaction peut être négligée en solution diluée. L'interaction de TPTZ avec $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ n'a pas pu être envisagée par ces techniques, en raison de sa faible solubilité dans le dodécane. Cependant, on peut considérer qu'elle est plus faible que dans le cas de Tpy, puisque la TPTZ est moins basique.

La détermination du coefficient de partage des deux ligands polyazotés entre le TPH et l'eau a mis en évidence la plus grande affinité de la Tpy pour la phase aqueuse par rapport à la TPTZ. De plus, nous avons montré que l'ajout d'acide α -bromodécanoïque dans la phase organique a tendance à diminuer le transfert du ligand azoté vers la phase aqueuse.

II. Cations métalliques étudiés

Les deux mélanges que nous venons de décrire, TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀ dilués dans le TPH, ont été appliqués à l'extraction de deux cations métalliques : l'euporium(III), représentant la famille des lanthanides, et l'américium(III), représentant la famille des actinides mineurs de degré d'oxydation III. Ce couple d'éléments, homologues dans leurs séries 4f et 5f respectives, est couramment utilisé en extraction pour simuler la séparation actinide(III)/lanthanide(III). L'américium est en effet le premier élément de la série des actinides stable au degré d'oxydation III.

Les isotopes ¹⁵²Eu et ²⁴¹Am sont des émetteurs gamma. Les ions Eu³⁺ et Am³⁺ sont par ailleurs tous les deux fluorescents.

III. Méthodes d'étude

L'objectif de cette partie est l'étude des équilibres mis en jeu, des complexes formés en phase organique et du rôle joué par l'eau au cours de l'extraction synergique des cations lanthanide(III) et actinide(III).

Les expériences d'extraction sont réalisées par contact des phases aqueuse et organique sous agitation pendant 30 min, ce qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique pour les systèmes étudiés, d'après des études antérieures réalisées au laboratoire. Les phases sont ensuite séparées, puis analysées par deux techniques complémentaires, la SLRT et la spectrométrie gamma.

III.1. La spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps (SLRT)

Comme lors de la complexation en milieu homogène, le dispositif expérimental employé a permis d'observer uniquement la fluorescence du cation europorium(III) extrait en phase organique par les deux systèmes synergiques. La concentration totale de Eu(III) utilisée est égale à 5. 10⁻⁴ mol/L, afin d'obtenir un rapport signal/bruit suffisant. Le cation en solution aqueuse est en milieu perchlorate, afin d'éviter la complexation de Eu(III) par le co-ion en première sphère de coordination, et le pH des phases aqueuses initiales est proche de 4, ce qui permet de négliger la protonation des ligands azotés.

Les deux paramètres fondamentaux déterminés par la SLRT sont l'intensité des raies d'émission et le temps de vie du niveau émetteur.

❖ Spectres d'émission

Les spectres d'émission de l'euporium(III) en phase organique ont été enregistrés suivant le même mode opératoire que celui utilisé dans la partie précédente sur les phases hydro-alcooliques.

Les phases organiques ont été soumises à une excitation laser à une longueur d'onde fixe de 532 nm, qui permet de peupler le niveau ⁵D₁ de l'euporium(III). L'intensité de la fluorescence est mesurée sur une gamme de longueurs d'onde allant de 560 nm et 670 nm.

L'interprétation des spectres d'émission de l'euporium(III) dans les conditions d'extraction est riche d'enseignement. L'attention a été portée sur l'intensité relative des raies

d'émission, et plus particulièrement sur la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Cette transition, permise pour les groupes de basse symétrie, tels que C_s , C_n et C_{nv} , est unique quelle que soit la symétrie adoptée par l'ion Eu(III). Ainsi, l'analyse détaillée de cette transition permet de faire des hypothèses sur le nombre d'espèces métalliques présentes en solution.

❖ *Déclins de fluorescence*

L'analyse des déclins de fluorescence a apporté des indications, d'une part sur le nombre d'espèces présentes en solution et d'autre part sur le nombre de molécules d'eau engagées dans les complexes.

Il est impossible de réaliser une courbe d'étalonnage du nombre d'hydratation $N(H_2O)$ de l'euprium(III) en fonction du temps de vie τ de son niveau émetteur dans le TPH, puisqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible dans ce solvant. Nous avons donc appliqué l'Equation 39 rappelée ci-dessous, déterminée dans la partie précédente en phase aqueuse à partir de l'intensité de la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, en supposant que l'influence du solvant était négligeable.

$$N_{H_2O} = \frac{1,046}{\tau} - 0,27 \quad \text{Equation 39}$$

On a également considéré que seules les molécules d'eau sont responsables de la variation du temps de vie de l'état excité de l'euprium(III) : l'influence de l'acide carboxylique et/ou des molécules aromatiques azotées sur les processus de désexcitation non radiatifs est supposée négligeable.

❖ *Spectres d'excitation*

Une propriété particulièrement intéressante de l'ion Eu^{3+} est que l'état fondamental 7F_0 et l'état excité 5D_0 sont tous deux non dégénérés ($J=0$). Ainsi, l'analyse de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ permet de confirmer le nombre d'espèces de symétrie basse en solution [94]. En effet, chaque environnement distinct de Eu(III) se traduit en un pic simple dans le spectre d'excitation [19].

Des spectres d'excitation de cette transition ont été enregistrés grâce à un laser à colorant accordable en énergie. Le protocole expérimental est le suivant :

- On fait varier la longueur d'onde d'excitation en balayant entre 578 nm et 582 nm, ce qui correspond à la différence d'énergie entre les niveaux 7F_0 et 5D_0 de l'euprium(III). Les électrons sont transférés du niveau fondamental 7F_0 vers le premier niveau excité 5D_0 de l'euprium(III).
- On mesure l'intensité de la fluorescence à une longueur d'onde fixe, qui correspond à la désexcitation radiative des électrons depuis le niveau émetteur 5D_0 vers un des niveaux 7F_j inférieurs. On a choisi la longueur d'onde 616 nm, qui représente la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, qui est la plus intense lorsque l'euprium(III) est complexé.

Le spectre d'excitation reflète donc le spectre d'absorption de Eu(III) dans la gamme de longueurs d'onde correspondant à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, à partir de l'intensité de la transition 7F_0 et 5D_0 mesurée pour chaque valeur de la longueur d'onde d'excitation. On peut ainsi obtenir une position plus précise du niveau émetteur 5D_0 de l'euprium(III).

L'intensité des spectres d'émission et d'excitation est donnée en unités arbitraires, qui tiennent compte des conditions dans lesquelles sont enregistrés les spectres, en particulier la largeur des fentes du monochromateur et le nombre d'accumulations des enregistrements.

III.2. La spectrométrie gamma

Cette technique permet de suivre des noyaux radioactifs émettant des rayonnements gamma, en donnant accès à leur concentration en phase aqueuse et en phase organique. Leurs coefficients de distribution, rapports des concentrations du métal à l'équilibre thermodynamique, respectivement en phase organique et en phase aqueuse, peuvent ainsi être déterminés en fonction de différents paramètres, tels que le pH de la phase aqueuse, la concentration de l'acide carboxylique ou du ligand azoté en phase organique.

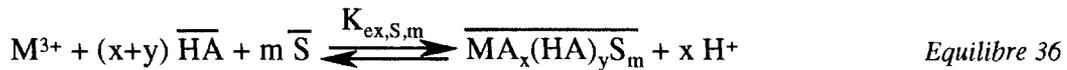
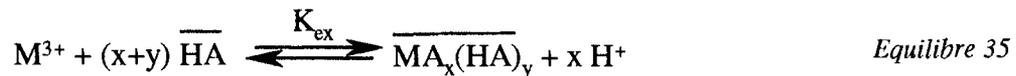
Les raies à 121,78 keV et à 59,54 keV ont été utilisées pour la détermination de l'activité des radionucléides ^{152}Eu et ^{241}Am , respectivement.

Les cations métalliques ont été utilisés en traces, c'est-à-dire : $[\text{Eu}^{3+}] \approx 10^{-8}$ mol/L et $[\text{Am}^{3+}] \approx 3.10^{-7}$ mol/L, en milieu nitrique.

❖ Méthode des pentes

La méthode des pentes, décrite dans la première partie, a été combinée à la spectrométrie gamma en solutions diluées, afin de déterminer la stœchiométrie des équilibres mis en jeu au cours de l'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} .

On suppose que l'équilibre global d'extraction d'un cation métallique M^{3+} s'écrit selon l'Equilibre 35 dans le cas d'un extractant échangeur cationique seul et selon l'Equilibre 36 dans le cas du mélange d'un extractant échangeur cationique et d'un ligand neutre azoté.



Le coefficient de distribution D du cation peut donc être relié à la constante d'équilibre associée comme l'indiquent les Equation 69 et Equation 70 :

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + (x + y) \cdot \log [\overline{\text{HA}}]_0 + x \cdot \text{pH} \quad \text{Equation 69}$$

$$\log D = \log K_{\text{ex,S,m}} + (x + y) \cdot \log [\overline{\text{HA}}]_0 + m \cdot \log [\overline{\text{S}}]_0 + x \cdot \text{pH} \quad \text{Equation 70}$$

en supposant que :

$$[\overline{\text{HA}}]_0 = [\overline{\text{HA}}]_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad [\overline{\text{S}}]_0 = [\overline{\text{S}}]_{\text{eq}} \quad \text{Equation 71}$$

lorsque la concentration des cations est négligeable devant celles des extractants, ce qui est le cas ici.

L'influence de la variation de la concentration de chacune des espèces présentes (acide nitrique, échangeur cationique, ligand azoté) sur les coefficients de distribution des cations

métalliques est étudiée en maintenant la concentration des autres espèces constantes. Les coefficients stœchiométriques x , y et m peuvent ainsi être évalués.

Chapitre 2. Etude des systèmes d'extraction en milieu dilué

Ce chapitre est consacré à l'étude des deux systèmes synergiques TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀ dans le TPH en milieu dilué, c'est-à-dire pour des concentrations d'extractants inférieures ou égales à 0,1 mol/L. Ces conditions expérimentales permettent de diminuer l'interaction qui pourraient apparaître entre les extractants, en particulier la dimérisation de l'acide carboxylique et la formation de complexes ligand azoté / acide α -bromodécanoïque, que nous avons exposées plus haut. Nous avons donc considéré ces deux types d'interactions comme négligeables dans ce chapitre.

L'extraction de Eu(III) et Am(III) a tout d'abord été étudiée pour l'acide α -bromodécanoïque seul, dilué dans le TPH, puis chacun des deux mélanges d'extractants, TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀, a été considéré.

I. Extraction de Eu(III) et Am(III) par l'acide α -bromodécanoïque dilué dans le TPH

I.1. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps

Différentes expériences d'extraction de Eu(III) ont été réalisées pour des concentrations d'acide H α BrC₁₀ dilué dans le TPH variant de 10⁻² mol/L à 10⁻¹ mol/L.

I.1.a. Spectres d'émission

Les spectres d'émission de l'euporium(III) extrait ont été enregistrés 0,5 μ s après l'impulsion laser, sur une gamme de longueurs d'onde allant de 560 nm à 670 nm (cf. Figure 75).

Le spectre d'émission de l'euporium(III) fait apparaître, pour chacune des concentrations de H α BrC₁₀ étudiées, quatre bandes d'émission principales :

- ↪ une bande d'émission de très faible intensité à 580 nm correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$,
- ↪ une bande de moyenne intensité à 592 nm correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$,
- ↪ une bande intense à 616 nm correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$,

↪ une large bande de très faible intensité à 650 nm correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$.

Le rapport d'intensités I_{592}/I_{616} est inversé par rapport à celui obtenu dans le cas de l'euporium(III) en milieu aqueux (cf. Figure 21). L'environnement proche du cation (première sphère de coordination) est donc différent de celui de l'ion aqua.

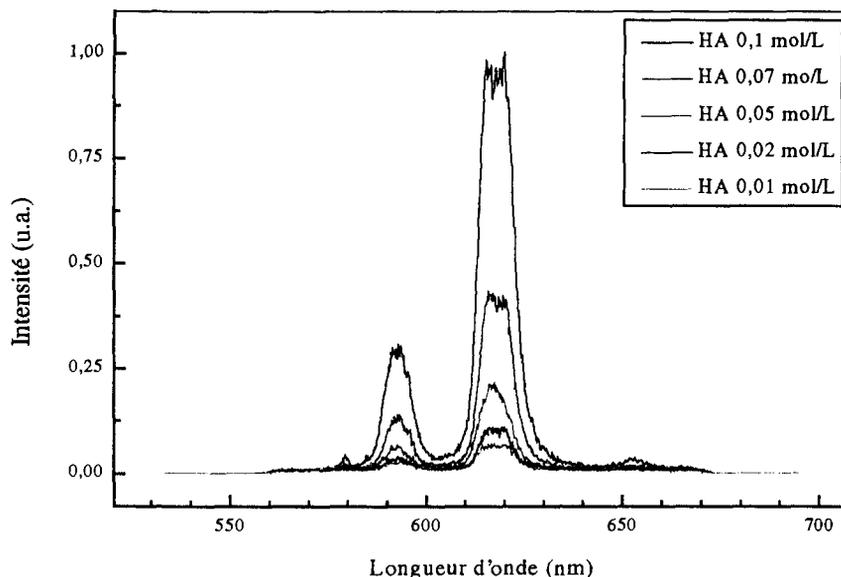


Figure 75. Spectres d'émission de Eu^{3+} après extraction par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$

Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

La bande à 616 nm est relativement large. Elle représente toutes les transitions entre le niveau émetteur 5D_0 et les niveaux appartenant au multiplet 7F_2 . Celui-ci peut éclater en cinq niveaux au maximum ($2J+1$), lorsque l'ion se trouve dans une symétrie suffisamment basse. Dans notre cas, la largeur à mi-hauteur de cette bande montre que le champ de symétrie autour de l'euporium(III) serait relativement bas. Ceci est confirmé par la présence de la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ à 580 nm.

L'augmentation de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ induit une augmentation de l'intensité de ces quatre bandes, ce qui traduit un accroissement du coefficient de distribution du cation Eu^{3+} . En revanche, l'allure des spectres d'émission n'est pas influencée par la concentration de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. La nature du complexe $\text{Eu}/\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ formé est donc probablement indépendante de la concentration de l'extractant.

I.1.b. Déclin de fluorescence

La Figure 76 représente le déclin de fluorescence obtenu pour une concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque de 0,05 mol/L, enregistré sur la raie à 616 nm correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion $\text{Eu}(\text{III})$. La représentation logarithmique permet d'estimer rapidement le nombre d'espèces fluorescentes présentes, à condition qu'elles possèdent des temps de vie suffisamment différents.

Chacune des courbes de déclin obtenues pour les différentes concentrations d'acide $H\alpha BrC_{10}$ (cf. Annexe 13) a été ajustée de manière satisfaisante à l'aide d'une fonction du type :

$$I_t = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{Equation 72}$$

où τ représente le temps de vie de l'unique espèce fluorescente de Eu(III) présente dans la solution. Ceci confirme l'hypothèse de l'existence d'un seul complexe, faite à partir des spectres d'émission.

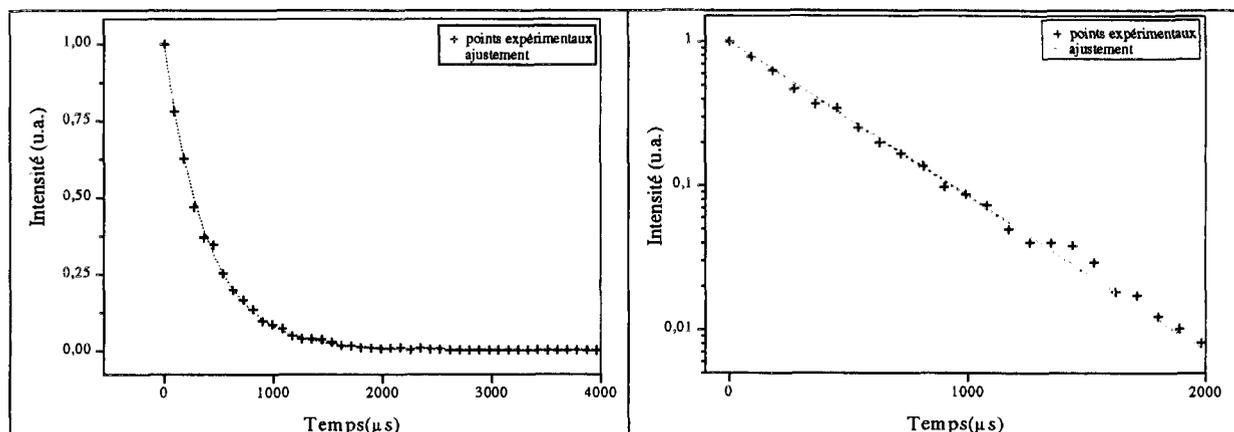


Figure 76. Déclin de fluorescence du complexe de Eu(III) extrait par $H\alpha BrC_{10}$ 0,05 mol/L dans le TPH Phase aqueuse initiale : $Eu^{3+} 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Le temps de vie τ du complexe fluorescent extrait a ainsi été mesuré pour chaque concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque. Le nombre d'hydratation en sphère interne correspondant, $N(H_2O)$, a ensuite été calculé à partir de l'Equation 39.

	τ (μs) $\pm 10\%$	$N(H_2O) \pm 0,5$
$H\alpha BrC_{10} 10^{-2}$ mol/L	595	1,5
$H\alpha BrC_{10} 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L	489	1,9
$H\alpha BrC_{10} 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L	395	2,4
$H\alpha BrC_{10} 7 \cdot 10^{-2}$ mol/L	489	1,9
$H\alpha BrC_{10} 10^{-1}$ mol/L	381	2,5

Tableau 20. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne du complexe de Eu(III) extrait par $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH Phase aqueuse initiale : $Eu^{3+} 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Le Tableau 20 montre que le temps de vie du niveau émetteur de l'euprômium(III) dans le complexe extrait par l'acide α -bromodécanoïque varie relativement peu (entre 400 et 500 μs) en fonction de la concentration initiale de cet acide. La valeur du temps de vie correspondant à $H\alpha BrC_{10} 10^{-2}$ mol/L est plus incertaine que pour les autres concentrations d'acide, en raison de la faible intensité du spectre d'émission. Le complexe métallique formé en phase organique est donc toujours le même dans les conditions de cette étude. Le nombre d'hydratation moyen de l'ion europium engagé dans le complexe extrait est compris entre 2 et 3.

I.2. Etude par la méthode des pentes, couplée à la spectrométrie gamma

Les performances de l'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH sur l'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} ont été étudiées en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre. La Figure 77 présente la variation de $\log D$ pour deux concentrations initiales d'acide α -bromodécanoïque.

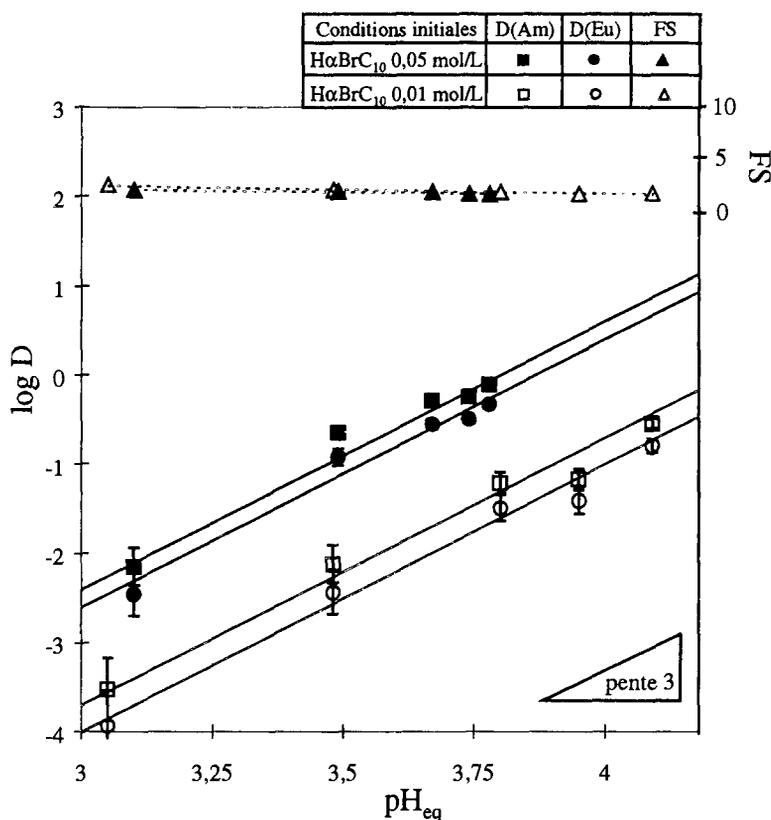


Figure 77. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C
 Les courbes en traits pleins sont tracées à partir de la constante K_a calculée
 Les courbes en pointillés sont des régressions linéaires

Les coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} augmentent avec le pH de la phase aqueuse à l'équilibre. L'acide α -bromodécanoïque agit donc bien comme un échangeur cationique.

Les courbes représentatives des variations de $\log D$ en fonction de pH_{eq} sont des droites de pente proche de 3. Trois protons sont donc libérés dans la phase aqueuse par l'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ au cours de l'extraction d'un cation Eu^{3+} ou Am^{3+} . Le complexe formé met donc en jeu trois anions αBrC_{10}^- , la charge de chaque cation métallique est ainsi neutralisée.

Ce comportement est en accord avec les résultats obtenus par Vitorge [29] lors de l'extraction par le même système dilué dans le décanol. Il montre en effet que le mécanisme d'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} conduit à la formation de complexes du type :



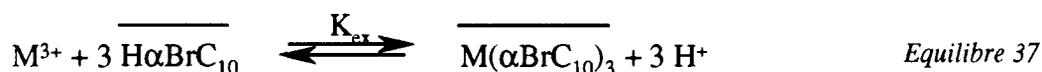
L'efficacité de l'acide α -bromodécanoïque sur l'extraction des actinides a également été étudiée par Madic dans le tertio-butylbenzène [93]. Il a montré que le cation Am^{3+} ,

initialement en solution dans un mélange tampon acide acétique/acétate, était extrait sous la forme :



en considérant que $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est dimérisé en phase organique.

Nos conditions d'étude se rapprochant beaucoup plus de celles utilisées par Vitorge, nous pouvons considérer que les cations métalliques sont extraits par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH selon l'équilibre 37 :



La constante apparente associée à cet équilibre d'extraction peut être définie de la manière suivante :

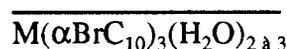
$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 3 \cdot \log [\overline{\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}}]_0 - 3 \cdot \text{pH}_{\text{eq}} \quad \text{Equilibre 38}$$

Les résultats expérimentaux regroupés sur la Figure 77 permettent le calcul de la constante K_{ex} , et de l'écart type qui lui est attaché, pour chacun des cations étudiés :

$\log K_{\text{ex}}(\text{Eu}^{3+}) = -7,4 \pm 0,2$ $\log K_{\text{ex}}(\text{Am}^{3+}) = -7,1 \pm 0,2$

I.3. Conclusions

L'acide α -bromodécanoïque dilué dans le TPH extrait Eu(III) et Am(III) sous la forme d'un complexe unique en solutions diluées, dont la stœchiométrie pourrait être :



En général, les anions carboxylate complexent les cations métalliques de manière bidentate, comme le montrent différentes structures déterminées par radiocristallographie, décrites dans la littérature [95-97]. Dans ce cas, le nombre de coordination du métal serait compris entre 8 et 9, selon le nombre de molécules d'eau, ce qui est cohérent avec la littérature.

Les constantes d'extraction de Eu(III) et Am(III) ainsi que le facteur de séparation FS Am/Eu sont très faibles. L'acide α -bromodécanoïque est donc non seulement un extractant "faible" des cations Am^{3+} et Eu^{3+} , mais il est également peu sélectif dans ces conditions.

II. Extraction de Eu(III) et Am(III) par le système TPTZ / H α BrC₁₀ dilué dans le TPH

Le premier système synergique étudié est le mélange TPTZ / H α BrC₁₀ dilué dans le TPH. La TPTZ est peu soluble dans le TPH, sa limite de solubilité étant proche de 10⁻⁴ mol/L. L'ajout d'acide α -bromodécanoïque permet d'augmenter de manière notable sa solubilité, à condition de conserver un rapport de concentrations [H α BrC₁₀]/[TPTZ] au moins égal à 10.

II.1. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps

Différentes expériences d'extraction de Eu³⁺ ont été réalisées pour une concentration initiale constante de TPTZ (10⁻³ mol/L) et des concentrations initiales variables d'acide α -bromodécanoïque, comprises entre 10⁻² mol/L et 10⁻¹ mol/L.

II.1.a. Spectres d'émission

La Figure 78 présente les spectres d'émission de Eu³⁺ en phase organique à l'équilibre, en fonction de la concentration initiale de H α BrC₁₀.

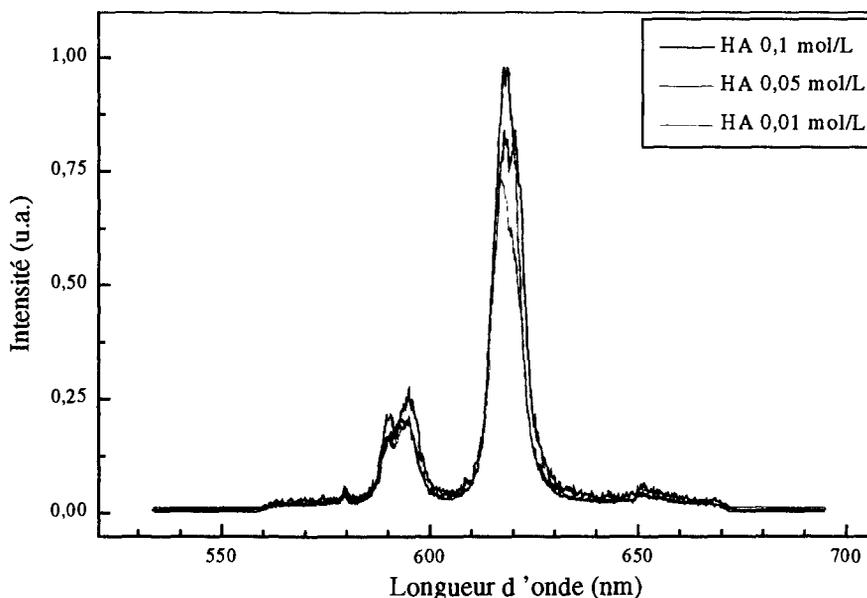


Figure 78. Variation du spectre d'émission de Eu³⁺ extrait par le système TPTZ (10⁻³ mol/L) / H α BrC₁₀ dilué dans le TPH en fonction de la concentration initiale de H α BrC₁₀
Phase aqueuse initiale : Eu³⁺ 5.10⁻⁴ mol/L dans H₂O, pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Le spectre d'émission de l'euprotium(III) extrait en phase organique par le système TPTZ / H α BrC₁₀ fait apparaître, pour chacune des concentrations de H α BrC₁₀ étudiées, les mêmes bandes d'émission principales que dans le cas de l'extraction par H α BrC₁₀ seul.

Le rapport d'intensité I₅₉₂/I₆₁₆ est inversé par rapport à celui de l'euprotium(III) aqua, ce qui montre la complexation de l'ion dans ces conditions. La présence de la raie à 580 nm sur le

spectre d'émission des phases organiques indique que le cation se trouve soumis à un champ de symétrie assez basse.

La bande correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ centrée à 592 nm semble pouvoir être déconvoluée en deux pics. Cette observation est compatible avec la dégénérescence du multiplet 7F_1 qui peut éclater en 3 niveaux au maximum.

La raie à 616 nm apparaît plus fine que dans le cas de $H\alpha BrC_{10}$ seul. L'éclatement du multiplet 7F_2 semble donc sans doute moins importante pour le complexe extrait par le mélange TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$.

Ces observations permettent de supposer que la symétrie du complexe extrait par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ est différente de celle du complexe extrait par l'acide α -bromodécanoïque. La TPTZ intervient donc dans la première sphère de coordination de Eu^{3+} .

L'intensité des différentes bandes, et donc le coefficient de distribution du cation Eu^{3+} , augmentent avec la concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque dans la phase organique. L'acide intervient donc directement dans le ou les complexes extraits.

La Figure 79 compare les spectres d'émission obtenus, dans des conditions rigoureusement identiques (largeur des fentes, nombre d'acquisitions, etc.), dans le cas de l'extraction de Eu^{3+} par $H\alpha BrC_{10}$ seul et par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH.

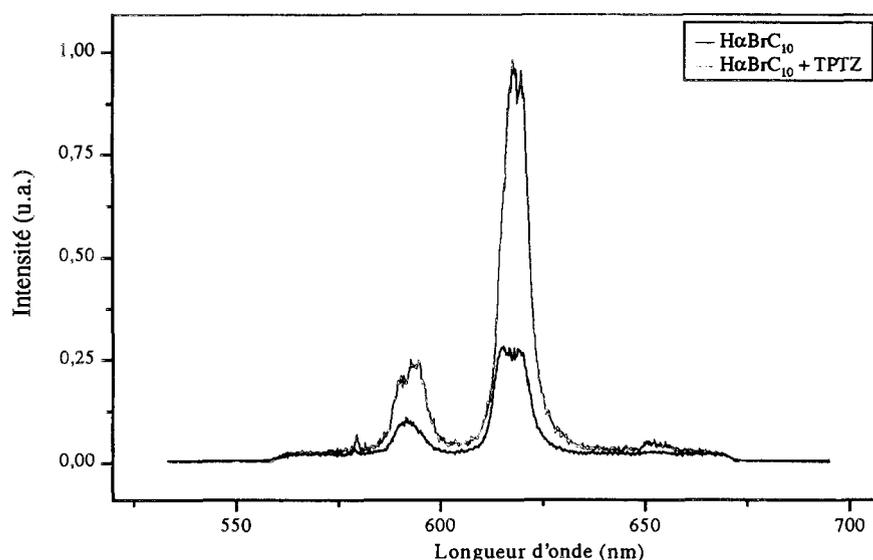


Figure 79. Comparaison des spectres d'émission des phases organiques $H\alpha BrC_{10}$ (5.10^2 mol/L) et TPTZ (10^3 mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ (5.10^2 mol/L) dans le TPH après extraction de Eu^{3+}
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L dans H_2O , $pH = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

L'ajout de TPTZ, qui possède un pouvoir extractant quasi nul lorsqu'elle est utilisée seule [29], a pour effet une augmentation notable de l'intensité de la fluorescence. Ceci laisse supposer une extraction largement accrue du cation métallique, à condition que les complexes extraits par $H\alpha BrC_{10}$ seul et par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ possèdent des rendements de fluorescence comparables. Cette comparaison fait apparaître le caractère synergique du mélange des deux extractants.

II.1.b. Déclin de fluorescence

La Figure 80 représente le déclin de fluorescence mesuré pour une concentration initiale de TPTZ de 10^{-3} mol/L et d'acide α -bromodécanoïque de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, enregistré sur la bande correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Les courbes correspondant à chacune des concentrations de $H\alpha BrC_{10}$ étudiées ont été correctement ajustées par une fonction exponentielle, ce qui indique la présence d'une seule espèce fluorescente en solution (cf. Annexe 13).

Le temps de vie τ de ce complexe métallique a été déterminé pour chaque concentration d'acide $H\alpha BrC_{10}$. Le nombre d'hydratation en sphère interne correspondant, $N(H_2O)$, a ensuite été calculé à partir de l'Equation 39. Les différents résultats sont regroupés dans le Tableau 21.

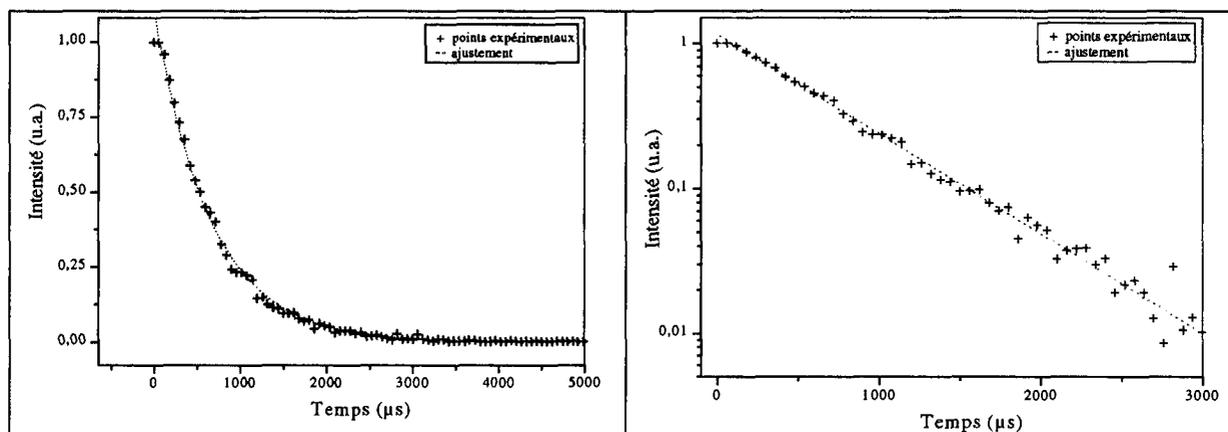


Figure 80. Déclin de fluorescence du complexe de Eu^{3+} extrait par le système TPTZ 10^{-3} mol/L / $H\alpha BrC_{10}$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L dilué dans le TPH
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

	τ (μs) $\pm 10\%$	$N(H_2O) \pm 0,5$
TPTZ 10^{-3} mol/L + $H\alpha BrC_{10}$ 10^{-2} mol/L	837	1,0
TPTZ 10^{-3} mol/L + $H\alpha BrC_{10}$ $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L	660	1,3
TPTZ 10^{-3} mol/L + $H\alpha BrC_{10}$ 10^{-1} mol/L	662	1,3

Tableau 21. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne des complexes de Eu^{3+} extraits par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Le nombre d'hydratation du cation europium(III) extrait par le mélange TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ est sensiblement constant et proche de 1, quelle que soit la concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque. Il semble donc que le complexe extrait soit le même dans cette gamme de concentrations et qu'il ne mette en jeu qu'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination du cation.

II.1.c. Spectres d'excitation

La Figure 81 présente le spectre d'excitation de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'euporium(III) obtenu après extraction par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$, en fixant la longueur d'onde de fluorescence détectée (616 nm) et en balayant la longueur d'onde d'excitation (578 à 616 nm) (cf. page 121).

On observe une bande unique, centrée à environ 580 nm. On peut ainsi confirmer la présence d'une seule espèce fluorescente de Eu(III) de symétrie basse dans la phase organique.

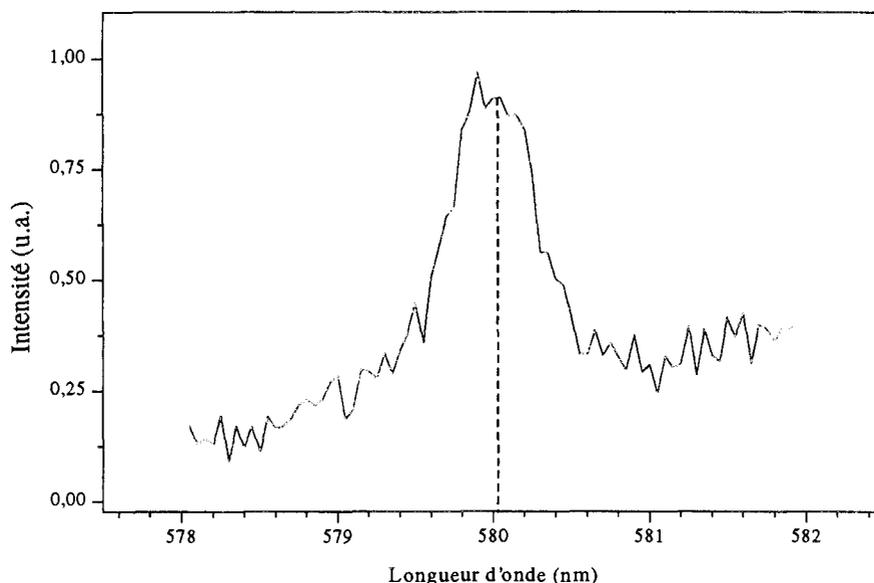


Figure 81. Spectre d'excitation de Eu^{3+} après extraction par le système TPTZ (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ (10^{-2} mol/L) dilué dans le TPH
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

II.2. Etude par la méthode des pentes, couplée à la spectrométrie gamma

Le partage de la TPTZ entre le TPH et une phase aqueuse est très faible, en particulier en raison de la faible basicité de la molécule. En effet, nous avons déterminé dans la partie précédente les constantes de protonation dans l'eau : $\log K_1^H = 3,0$ et $\log K_2^H = 0,8$. Le partage de la TPTZ peut donc être négligé dans les conditions d'étude utilisées (pH supérieur à 1,5).

II.2.a. Détermination de la stœchiométrie de l'équilibre d'extraction

Les coefficients stœchiométriques x , y et m de l'équilibre 35 ont été déterminés dans le cas de l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH. La méthode des pentes a été appliquée à la variation du pH de la phase aqueuse et des concentrations initiales de $H\alpha BrC_{10}$ et de TPTZ en phase organique.

❖ *Variation du pH de la phase aqueuse à l'équilibre*

L'influence du pH de la phase aqueuse à l'équilibre sur les coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} a été étudiée pour des concentrations de TPTZ et de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ constantes. Deux couples de concentrations ont été utilisés, en conservant un rapport $[\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}]/[\text{TPTZ}]$ égal à 10.

Quelques points expérimentaux correspondant à l'extraction des cations par l'acide α -bromodécanoïque seul dans la même gamme de pH sont présentés à titre de comparaison.

Lorsque la TPTZ est utilisée seule, elle ne permet pas d'extraire les cations dans la phase organique [29]. La Figure 82 montre que l'ajout de TPTZ à une solution de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ entraîne une augmentation notable des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} . *Le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est donc bien synergique dans ces conditions.*

Les coefficients de distribution D des cations et le facteur de séparation FS présentent la même variation en fonction du pH pour les deux séries d'extraction. De plus, l'augmentation de la concentration des extractants induit une augmentation de l'extraction des cations métalliques.

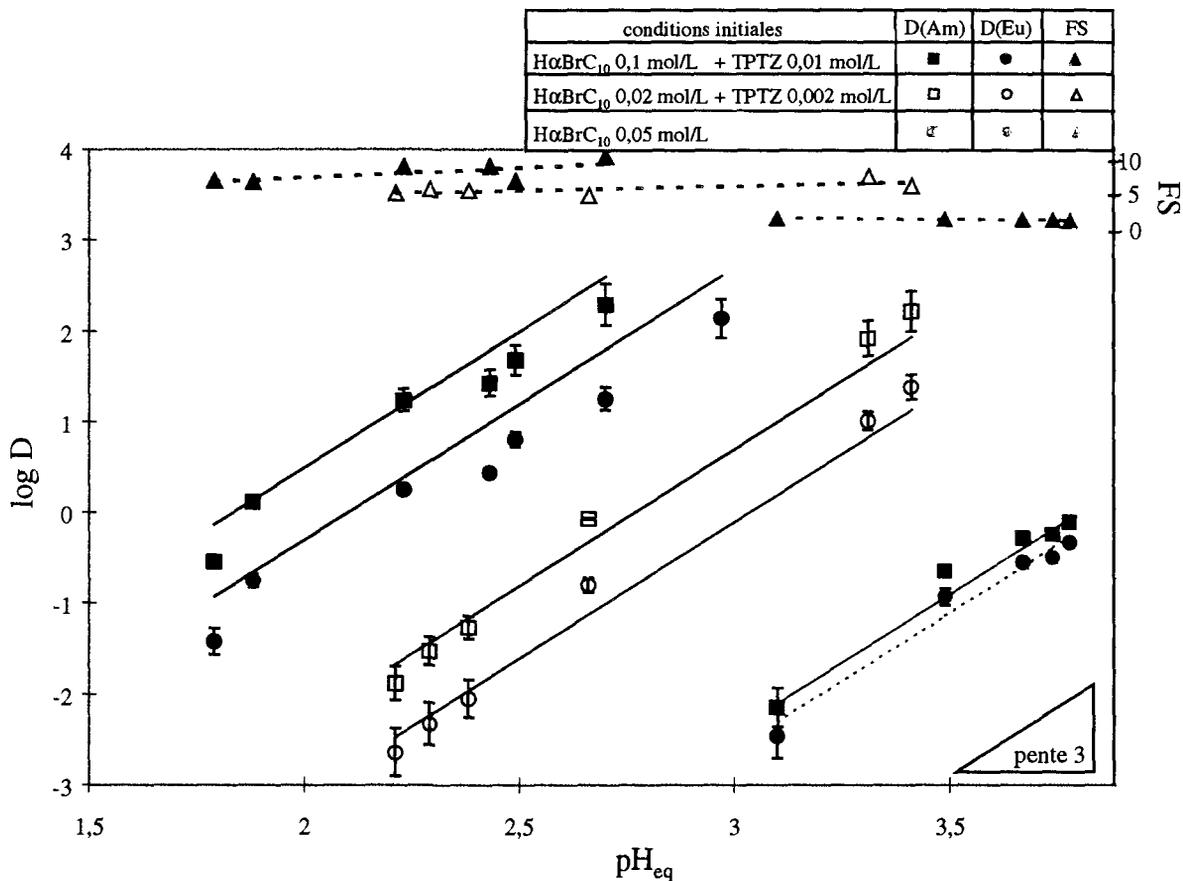


Figure 82. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C
 Les courbes en traits pleins sont tracées à partir de la constante $K_{\alpha, \text{TPTZ}}$ calculée (vide infra)
 Les courbes en pointillés sont des régressions linéaires

Les courbes représentant la variation du logarithme du coefficient de distribution de chacun des cations en fonction du pH sont des droites de pente proche de trois ($x = 3$). Trois protons sont donc échangés au cours de l'extraction synergique de Eu^{3+} et de Am^{3+} . Les trois anions αBrC_{10}^- impliqués dans les complexes formés neutralisent la charge de chacun des cations. L'acide joue donc un rôle d'échangeur cationique.

Le facteur de séparation Am/Eu reste constant lorsque l'acidité de la phase aqueuse varie. Ceci indique la même influence du pH sur l'extraction des deux cations Eu^{3+} et Am^{3+} . La valeur obtenue, qui est proche de 7, est supérieure à celle mesurée au cours de l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} par l'acide α -bromodécanoïque seul. Le mélange TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est donc plus efficace pour la séparation Am(III)/Eu(III).

❖ *Variation de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans la phase organique*

La Figure 83 représente la variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque dans la phase organique en coordonnées logarithmiques. Les valeurs du facteur de séparation Am/Eu sont également indiquées. La concentration initiale de TPTZ dans la phase organique a été maintenue constante, ainsi que le pH de la phase aqueuse initiale. Ce dernier ne varie que très peu à l'équilibre, en raison des faibles concentrations de cations utilisées.

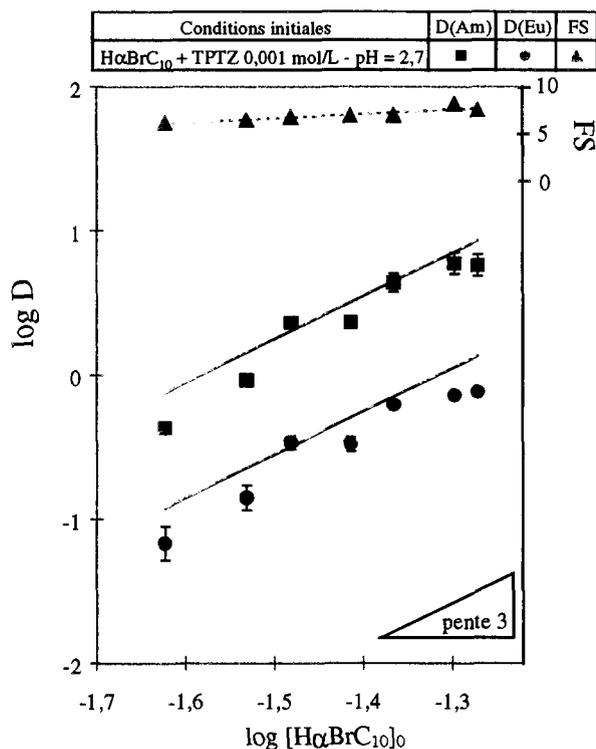


Figure 83. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ pour le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C
Les courbes en trait plein sont tracées à partir de la constante $K_{\alpha, \text{TPTZ}}$ calculée (vide infra)
Les courbes en pointillé sont des régressions linéaires

Le facteur de séparation Am/Eu reste constant ($\text{FS} \approx 7$) quelle que soit la concentration d'acide α -bromodécanoïque. L'influence de ce dernier sur l'extraction de Eu^{3+} ou de Am^{3+} est donc analogue.

Le logarithme du coefficient de distribution de chacun des cations varie linéairement avec le logarithme de la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$. Les courbes représentatives de $\log D$ sont des droites de pente proche de trois ($x+y = 3$). D'après l'étude de l'influence du pH_{eq} , on peut déduire la valeur $y = 0$, c'est-à-dire qu'aucune molécule de $H\alpha BrC_{10}$ neutre (non déprotoné) n'intervient dans l'extraction synergique de Eu^{3+} ou de Am^{3+} .

❖ Variation de la concentration initiale de TPTZ dans la phase organique

L'influence de la concentration initiale de TPTZ dans la phase organique sur les coefficients de distribution des cations Eu^{3+} et Am^{3+} , ainsi que sur leur facteur de séparation, a été étudiée. La concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$ dans la phase organique et le pH initial de la phase aqueuse ont été maintenus constants.

La Figure 84 montre que les coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} augmentent régulièrement avec la concentration de TPTZ. Les courbes $\log D(M^{3+})$ en fonction de $\log [TPTZ]_0$ sont des droites de pente très proche de un ($m = 1$). Une molécule de TPTZ intervient donc au cours de l'extraction synergique de Eu^{3+} et de Am^{3+} .

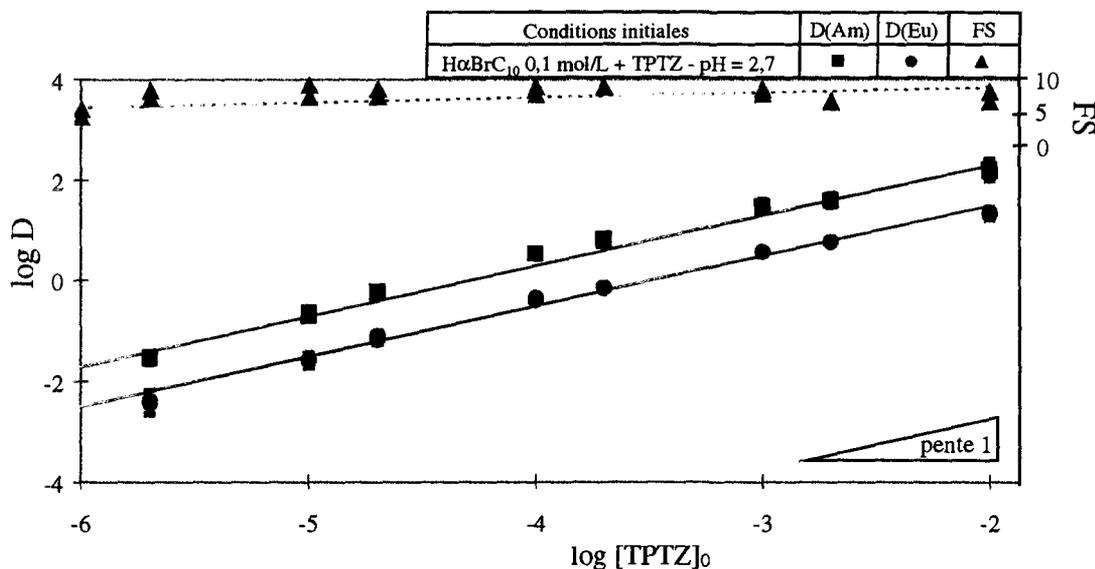
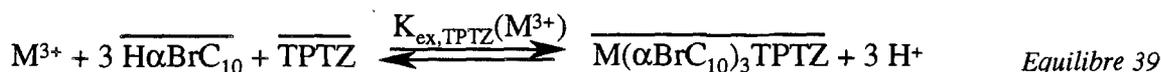


Figure 84. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de TPTZ pour TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dans le TPH, 22°C
 Les courbes en traits pleins sont tracées à partir de la constante $K_{ex,TPTZ}$ calculée (vide infra)
 La courbe en pointillés est une régression linéaire

❖ Stœchiométrie de l'équilibre d'extraction par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$

Les différents coefficients x , y et m relatifs au système synergique TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH ont été déterminés par la méthode des pentes en milieu dilué. On peut écrire les équilibres d'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} de la manière suivante :



L'étude réalisée par Vitorge [29] dans le décanol a également mis en évidence la formation d'un complexe synergique unique de même stœchiométrie. Le mécanisme mis en jeu au cours de l'extraction de Eu(III) et Am(III) par le système synergique TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ semble donc être le même que le solvant utilisé soit le TPH ou le décanol.

II.2.b. Détermination des constantes d'extraction

L'équilibre précédent est défini par la constante apparente d'extraction $K_{ex,TPTZ}$, qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$\log K_{ex,TPTZ} = \log D - 3 \cdot \log [H\alpha BrC_{10}]_0 - \log [TPTZ]_0 - 3 \cdot pH_{eq} \quad \text{Equation 73}$$

Pour chacun des points expérimentaux obtenus précédemment, $K_{ex,TPTZ}$ a été calculée grâce à l'Equation 73. La moyenne de ces différentes valeurs a permis de déterminer la constante apparente d'extraction de chaque cation métallique, Eu^{3+} et Am^{3+} , ainsi que l'écart-type correspondant. On obtient ainsi :

$\log K_{ex,TPTZ}(Eu^{3+}) = -1,3 \pm 0,5$ $\log K_{ex,TPTZ}(Am^{3+}) = -0,5 \pm 0,2$

A partir de ces constantes, nous avons tracé les courbes théoriques correspondant aux coefficients de distribution de chacun des cations étudiés, grâce aux équations suivantes :

$$\log D(Eu) = -1,3 + 3 \cdot \log [H\alpha BrC_{10}]_0 + \log [TPTZ]_0 + 3 \cdot pH_{eq} \quad \text{Equation 74}$$

$$\log D(Am) = -0,5 + 3 \cdot \log [H\alpha BrC_{10}]_0 + \log [TPTZ]_0 + 3 \cdot pH_{eq} \quad \text{Equation 75}$$

Ces courbes théoriques sont représentées sur les différents graphes précédents.

Les constantes apparentes d'extraction permettent de calculer la sélectivité moyenne pour l'américium obtenue au cours de l'extraction synergique par le mélange TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ en conditions diluées dans le TPH :

$$FS(Am/Eu) = 6,3$$

Cette sélectivité est identique à celle déterminée par Vitorge pour le mélange TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dans le décanol [29], bien que les constantes d'extraction déterminées dans ce solvant soient plus faibles. Il semble donc que le système synergique TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ extrait Eu(III) et Am(III) suivant le même mécanisme et sépare les deux cations avec la même efficacité que le solvant utilisé soit le TPH ou le décanol. La polarité du solvant semble donc influencer sur l'extraction des cations métalliques, mais pas sur la séparation Am(III)/Eu(III).

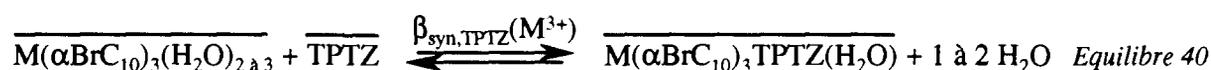
II.3. Conclusions

Le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH extrait Eu^{3+} et Am^{3+} sous la forme d'un seul complexe dont la stœchiométrie est la suivante :



Si l'on considère que les anions αBrC_{10}^- sont bidendates et que le ligand TPTZ est tridendate, le nombre de coordination des cations en première sphère est égal à 10. Cette coordination élevée a été observée dans des complexes où l'euprium(III) est entouré de ligands de grosse taille, comme le montrent différentes structures cristallines décrites dans la littérature [98, 99].

En supposant que l'augmentation synergique des $D(\text{M}^{3+})$ est due à la formation de complexes entre le chélate métallique MA_3 et le ligand neutre TPTZ en phase organique, théorie de l'extraction synergique généralement décrite dans la littérature [55, 57, 58], on peut définir la réaction synergique suivante :



La constante apparente d'équilibre de cette réaction synergique s'écrit, en considérant constante l'activité de l'eau :

$$\beta_{\text{syn.TPTZ}}(\text{M}^{3+}) = \frac{[\overline{M(\alpha\text{BrC}_{10})_3\text{TPTZ}(\text{H}_2\text{O})}]}{[\overline{M(\alpha\text{BrC}_{10})_3(\text{H}_2\text{O})_{2\text{à}3}}][\overline{\text{TPTZ}}]} = \frac{K_{\text{ex.TPTZ}}(\text{M}^{3+})}{K_{\text{ex}}(\text{M}^{3+})} \quad \text{Equilibre 41}$$

A partir des constantes apparentes d'extraction dans le cas de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul et des constantes apparentes d'extraction dans le cas du système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH, on obtient les valeurs suivantes pour les constantes apparentes de formation des complexes synergiques :

$$\begin{aligned} \log \beta_{\text{syn.TPTZ}}(\text{Eu}^{3+}) &= 6,1 \pm 0,5 \\ \log \beta_{\text{syn.TPTZ}}(\text{Am}^{3+}) &= 6,6 \pm 0,2 \end{aligned}$$

Les valeurs importantes de ces constantes démontrent l'effet synergique du système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH sur l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} , la sélectivité d'extraction de Am^{3+} , par rapport à Eu^{3+} , ce qui confirme la plus grande affinité de la TPTZ pour l'ion actinide.

III. Extraction de Eu(III) et Am(III) par le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH

Le second système synergique que nous avons étudié est le mélange synergique Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH. La Tpy est beaucoup plus soluble dans le TPH que la TPTZ, puisque sa limite de solubilité est proche de 0,1 mol/L. Les contraintes liées à sa concentration sont donc nettement moins importantes.

III.1. Etude par Spectrofluorimétrie Laser Résolue dans le Temps

Différentes expériences d'extraction de Eu^{3+} ont été réalisées pour une concentration constante de Tpy (10^{-3} mol/L) et des concentrations variables d'acide α -bromodécanoïque, variant de 10^{-2} mol/L à 10^{-1} mol/L.

III.1.a. Spectres d'émission

Les spectres d'émission de l'euporium(III) extrait par ces différents mélanges ont été enregistrés 0,5 μs après l'impulsion laser, sur une gamme de longueurs d'onde allant de 560 nm à 670 nm (cf. Figure 85).

Le spectre d'émission de l'euporium(III) extrait en phase organique par le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ fait apparaître, pour chacune des concentrations d'acide α -bromodécanoïque considérées, les mêmes bandes d'émission principales que dans le cas de l'extraction par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul.

Le faible rapport d'intensité I_{592}/I_{616} et la présence de la bande à 580 nm sur le spectre d'émission des phases organiques indiquent que le cation est complexé et soumis à un champ de symétrie assez basse, dans lequel la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ est permise.

Toutefois, l'analyse détaillée du spectre d'émission dans cette région (diminution maximale de la largeur de fente d'entrée du spectromètre pour avoir la meilleure résolution possible) indique la présence de deux raies. Il semble donc que l'euporium(III) soit présent en solution sous la forme de deux complexes.

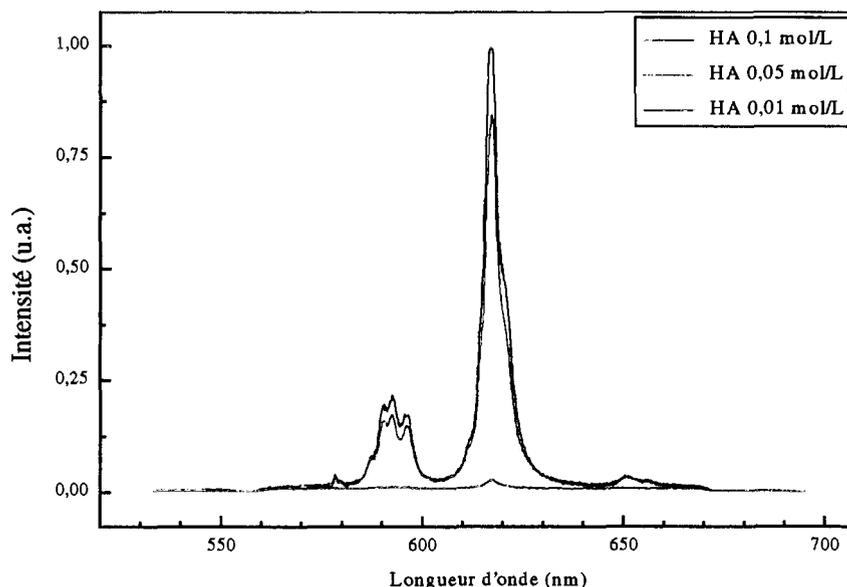


Figure 85. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par le système Tpy (10^{-3} mol/L) / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

La bande à 616 nm possède un épaulement à environ 620 nm, ce qui indique la levée de dégénérescence du multiplet $^7\text{F}_2$.

La bande vers 590 nm, correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, n'a pas la même allure que dans le cas de $H\alpha BrC_{10}$ seul ou dans le cas du système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$. En effet, cette bande s'étend de 584 nm à 602 nm et est composée de quatre pics centrés à 587 nm, 590,5 nm, 593 nm et 596,5 nm.

La présence de ces quatre pics est incompatible avec la présence d'une seule espèce en solution. En effet, sous l'effet du champ de ligand, la levée de dégénérescence du multiplet 7F_1 peut faire apparaître au maximum 3 niveaux d'énergie. Il semble donc que deux complexes d'euporium(III) coexistent en solution dans le système Tpy / $H\alpha BrC_{10}$. L'analyse des déclinés de fluorescence et des spectres d'excitation permettra de confirmer cette hypothèse.

L'intensité des différentes bandes, et donc le coefficient de distribution de Eu^{3+} , augmentent avec la concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque dans la phase organique. Les complexes métalliques extraits font donc intervenir $H\alpha BrC_{10}$. Par contre, l'allure des spectres d'émission n'est pas influencée par la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$. La nature des complexes extraits est donc probablement indépendante des concentrations (y compris relative) des ligands.

La Figure 86 compare les spectres d'émission obtenus, dans des conditions identiques, dans le cas de l'extraction de Eu^{3+} par $H\alpha BrC_{10}$ seul et par le système Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH.

L'ajout de Tpy, qui ne permet pas d'extraire les cations lorsqu'elle est utilisée seule, a pour effet d'augmenter notablement l'intensité de fluorescence, ainsi que de modifier l'allure du spectre d'émission. Ceci laisse supposer, à condition que les complexes d'euporium(III) formés par $H\alpha BrC_{10}$ et par Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ aient des rendements de fluorescence comparables, que l'extraction du cation métallique est largement accrue, donc qu'un effet synergique apparaît suite au mélange des deux extractants. Les modifications spectrales observées indiquent que la Tpy prend part aux complexes synergiques formés.

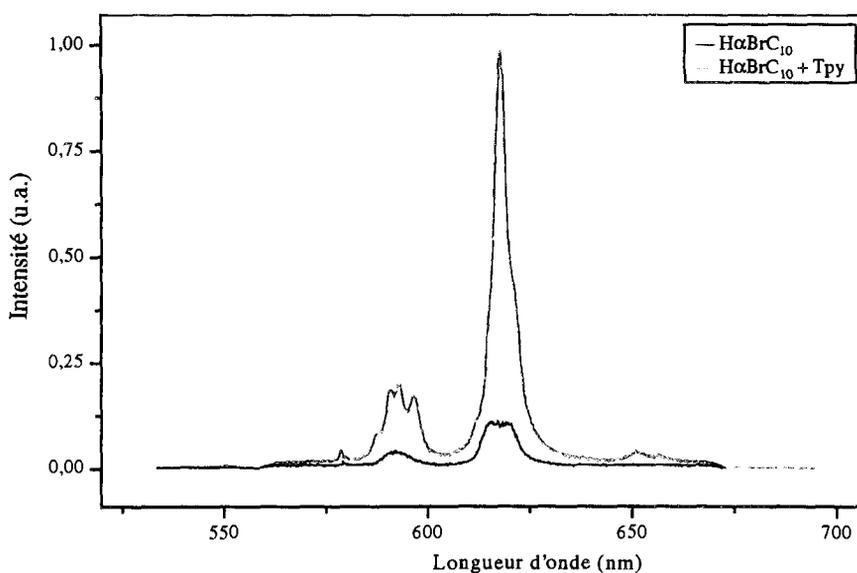


Figure 86. Comparaison des spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et par Tpy (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dans le TPH
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

III.1.b. Déclin de fluorescence

La Figure 87 représente le déclin de fluorescence du niveau émetteur de Eu(III) obtenu pour une concentration initiale de Tpy de 10^{-3} mol/L et d'acide α -bromodécanoïque de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, enregistré sur la bande située à 616 nm, correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

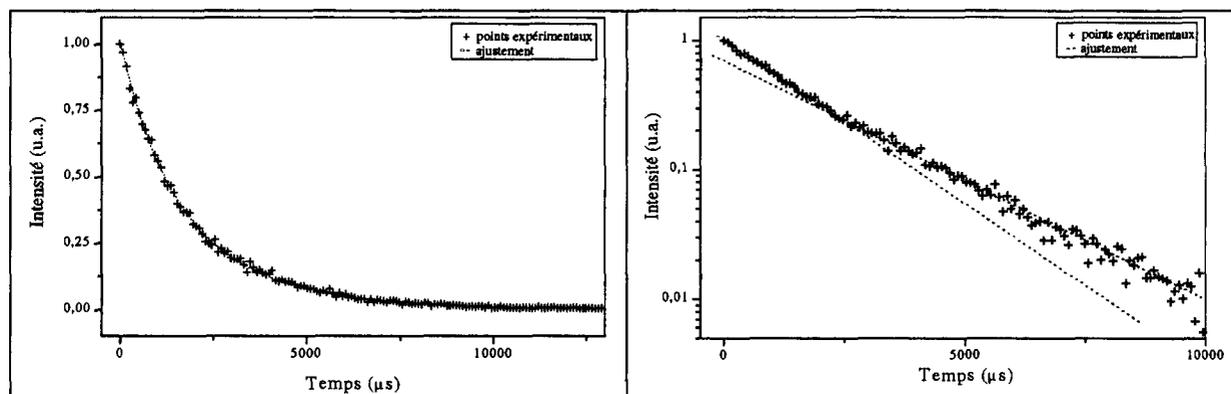


Figure 87. Déclin de fluorescence des complexes métalliques d'euporium(III) extraits par le mélange Tpy (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dilué dans le TPH
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

L'ajustement des courbes représentatives du déclin de fluorescence en coordonnées logarithmiques est impossible avec une simple fonction linéaire. L'intensité de la fluorescence ne peut donc être exprimée en fonction du temps selon une simple exponentielle, comme c'était le cas pour l'extraction par $H\alpha BrC_{10}$ seul ou par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$.

La forme des courbes intensité = f(temps) (cf. Annexe 13) est représentée de manière beaucoup plus précise par une somme de deux exponentielles du type :

$$I_t = I_{01} e^{-t/\tau_1} + I_{02} e^{-t/\tau_2} \quad \text{Equation 76}$$

où τ_1 et τ_2 représentent les temps de vie des niveaux émetteurs de l'euporium(III) dans les deux complexes métalliques extraits. En effet, la représentation logarithmique fait apparaître une rupture de pente très nette nécessitant la prise en compte de deux temps de vie.

Cet ajustement confirme la présence de deux espèces fluorescentes d'euporium(III) dans la phase organique, qui avait été supposée à partir des spectres d'émission précédents. La mise en évidence de ces deux espèces par l'intermédiaire du déclin de fluorescence est possible car les temps de vie du niveau émetteur de l'euporium dans les deux complexes sont suffisamment différents.

Les temps de vie τ_1 et τ_2 ont ainsi été mesurés pour chaque concentration d'acide α -bromodécanoïque. Les nombres d'hydratation de Eu(III) en sphère interne correspondants, $N(H_2O)$, ont ensuite été calculés en appliquant l'Equation 39.

Ces résultats, regroupés dans le Tableau 22, montrent que les temps de vie du niveau émetteur de l'euporium(III) dans les complexes extraits par le mélange Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ sont proches quelle que soit la concentration initiale de l'acide α -bromodécanoïque. Il semble donc que les mécanismes d'extraction ne varient pas dans cette gamme de concentration.

Les temps de vie sont relativement longs : environ 1 ms et 2 ms. Ceci correspond respectivement à environ 1 et 0 molécule d'eau dans la sphère interne du cation métallique. Le cation Eu^{3+} est pratiquement déshydraté.

	τ_1 (μ s) $\pm 10\%$	N(H ₂ O) $\pm 0,5$	τ_2 (μ s) $\pm 10\%$	N(H ₂ O) $\pm 0,5$
Tpy 10^{-3} mol/L / H α BrC ₁₀ 10^{-2} mol/L	1013	0,7	2296	0,2
Tpy 10^{-3} mol/L / H α BrC ₁₀ $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L	1068	0,7	2412	0,15
Tpy 10^{-3} mol/L / H α BrC ₁₀ 10^{-1} mol/L	977	0,8	2696	0,1

Tableau 22. Temps de vie et nombre d'hydratation en sphère interne des complexes de Eu(III) extraits par Tpy / H α BrC₁₀ dans le TPH

Phase aqueuse initiale : Eu³⁺ $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H₂O, pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

III.1.c. Spectres d'excitation

La Figure 88 représente le spectre d'excitation caractéristique de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'euporium(III) extrait par le système Tpy / H α BrC₁₀ dilué dans le TPH.

Le spectre d'excitation de l'euporium(III) présente deux raies fines et bien différenciées, l'une à 579 nm et l'autre à 580,3 nm. Le niveau excité 5D_0 étant non dégénéré pour un système donné, il existe donc en solution deux environnements différents pour le cation Eu³⁺. Ceci montre que deux complexes d'euporium(III) de basse symétrie sont extraits par le système Tpy / H α BrC₁₀ dilué dans le TPH.

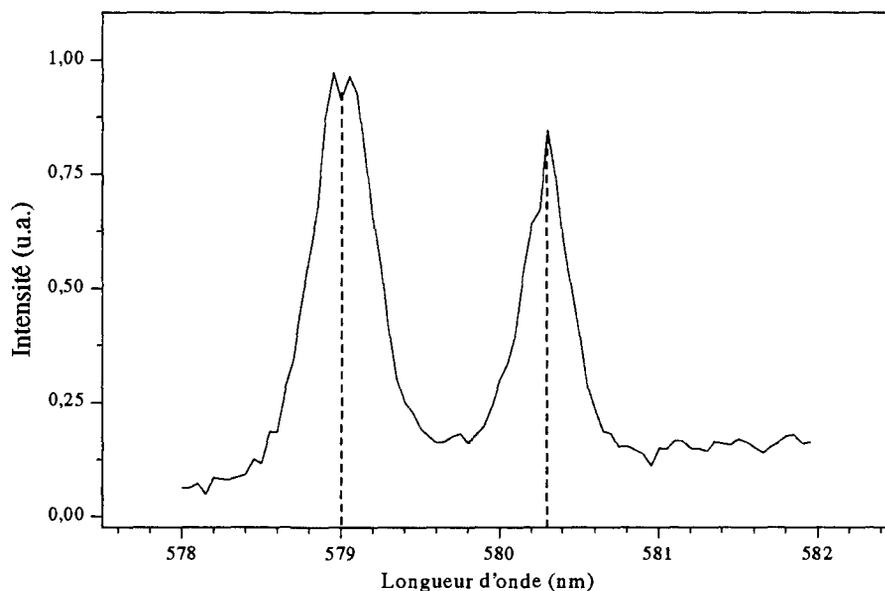


Figure 88. Spectre d'excitation de Eu³⁺ extrait par Tpy (10^{-3} mol/L) / H α BrC₁₀ ($5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) dilué dans le TPH

Phase aqueuse initiale : Eu³⁺ $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H₂O, pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

III.2. Etude par la méthode des pentes, couplée à la spectrométrie gamma

L'influence de différents paramètres (pH de la phase aqueuse à l'équilibre, concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque, concentration initiale ligand azoté) sur les coefficients de

distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} a été étudiée dans le cas du mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH.

Nous avons vu dans le premier chapitre que le transfert de la Tpy vers la phase aqueuse était plus important que pour la TPTZ et ne pouvait pas être négligé pour des pH acides même en présence d'acide α -bromodécanoïque.

❖ Variation du pH de la phase aqueuse

La variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} , ainsi que de leur facteur de séparation, en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre, est représentée sur la Figure 89, pour deux couples de concentrations de Tpy et $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. Le rapport $[\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}]/[\text{Tpy}] = 10$ a été choisi pour rester dans des conditions analogues à l'étude du système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH.

Quelques points expérimentaux correspondant à l'extraction des cations par l'acide α -bromodécanoïque seul dans la même gamme de pH sont présentés à titre de comparaison.

Comme la TPTZ, la Tpy ne permet pas d'extraire les cations métalliques lorsqu'elle est utilisée seule. L'ajout de Tpy à une solution de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ entraîne une augmentation importante des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} . Ils sont multipliés par un facteur 30 dans le cas de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,01 mol/L. Le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH est donc bien synergique dans les conditions étudiées.

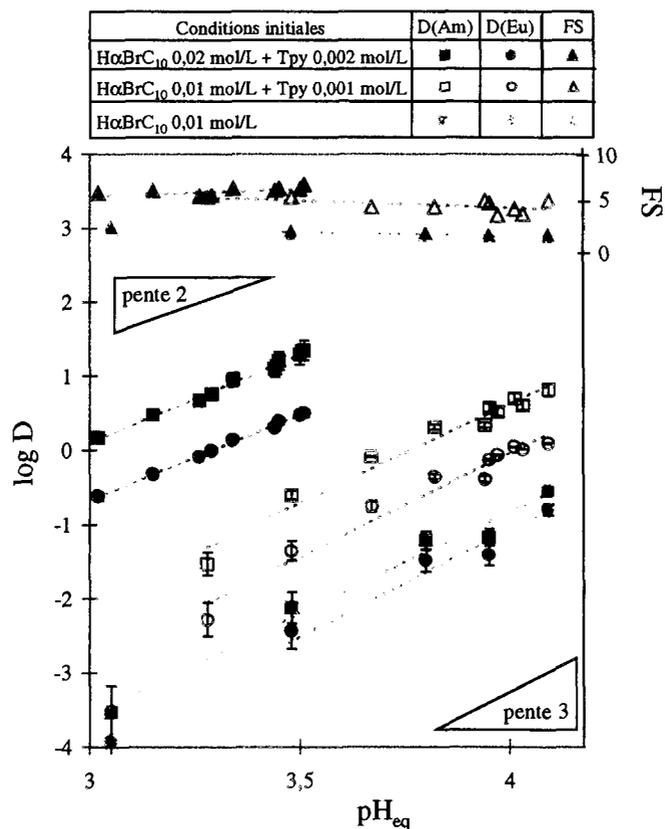


Figure 89. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C
Les courbes en pointillés sont des régressions linéaires

La sélectivité est également amplifiée, puisqu'elle est environ trois fois plus importante que celle obtenue pour l'extraction par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul. Le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ permet donc une séparation plus efficace de Am(III) vis à vis de Eu(III).

Le facteur de séparation FS(Am/Eu) reste constant et environ égal à 6 pour chaque série d'expériences sur les gammes de concentrations de ligands et d'acidité étudiées. L'influence du pH semble donc être la même sur l'extraction de Eu^{3+} et de Am^{3+} .

Les courbes représentant les variations de logD en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre sont des droites dont la pente est comprise entre 2 et 3.

Les valeurs de ces pentes obtenues ne sont pas entières et diffèrent selon les concentrations d'extractants utilisées. En effet, la première étude ($\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,02 mol/L / Tpy 0,002 mol/L) conduit à des droites dont la pente est proche de 2,3. En revanche, la deuxième étude, qui est réalisée pour des concentrations d'extractants plus faibles ($\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,01 mol/L / Tpy 0,001 mol/L), aboutit à des droites dont la pente est d'environ 2,7.

La prise en compte du coefficient de distribution du ligand a tendance à diminuer les pentes des courbes $\log D = f(\text{pH}_{\text{eq}})$, mais ne permet pas d'obtenir des valeurs entières.

Ces observations pourraient être interprétées par la formation de plusieurs complexes métalliques au cours de l'extraction synergique. Les expériences de SLRT présentées plus haut ont en effet mis en évidence la présence de deux complexes en phase organique pour le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH.

Les valeurs des pentes des droites log D en fonction de pH_{eq} permettent donc de proposer un premier équilibre d'extraction mettant en jeu deux protons. Un second équilibre pourrait libérer trois protons dans la phase aqueuse. Bien que les études n'aient été réalisées que pour un rapport $[\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}]/[\text{Tpy}]$ fixe, on peut supposer que chacun des deux équilibres d'extraction est plus ou moins favorisé selon la gamme de concentrations utilisée.

❖ *Variation de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans la phase organique*

Afin de confirmer ces hypothèses, l'étude de l'influence de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans la phase organique a été réalisée. Le pH de la phase aqueuse initiale est fixé à 3,8, pour minimiser le partage du ligand Tpy entre les phases liquides. Ce pH ne varie pratiquement pas au cours de l'extraction. La concentration initiale de Tpy dans la phase organique est constante et égale à 0,001 mol/L.

La Figure 90 présente les variations des coefficients de distribution des cations métalliques, ainsi que du facteur de séparation Am/Eu, en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$

Le facteur de séparation FS(Am/Eu) conserve une valeur constante dans la gamme de concentrations étudiée, proche de 6. L'extraction des cations Am^{3+} et Eu^{3+} varie donc de la même manière en fonction de la concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque.

Les pentes des droites $\log D = f(\log[\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}]_0)$ sont comprises entre 2 et 3 dans les conditions étudiées (2,4 pour Am^{3+} et 2,3 pour Eu^{3+}). Ces résultats confirment l'hypothèse avancée précédemment, à savoir la coexistence de deux équilibres d'extraction des cations métalliques, l'un mettant en jeu deux protons, l'autre trois.

D'autres auteurs ont également obtenu des pentes non-entières pour les courbes $\log D = f(\log[HA]_0)$ dans le cas de l'extraction de cations lanthanide(III) par des systèmes synergiques contenant la Tpy et une β -dicétone, dilués dans le benzène [60, 100]. Ils ont interprété ces valeurs par la formation en phase aqueuse de composés du type MA^{2+} et MA_2^+ . Dans le cas de $H\alpha BrC_{10}$, cet équilibre est difficilement possible en raison de la forte hydrophobie de cet acide carboxylique. De plus, l'existence de ces composés aurait également dû être mise en évidence dans le cas de l'extraction par l'acide seul et par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilués dans le TPH. Or, dans ces deux cas, des pentes de 3 ont été observées lors des variations du pH de la phase aqueuse et de la concentration initiale d'acide carboxylique.

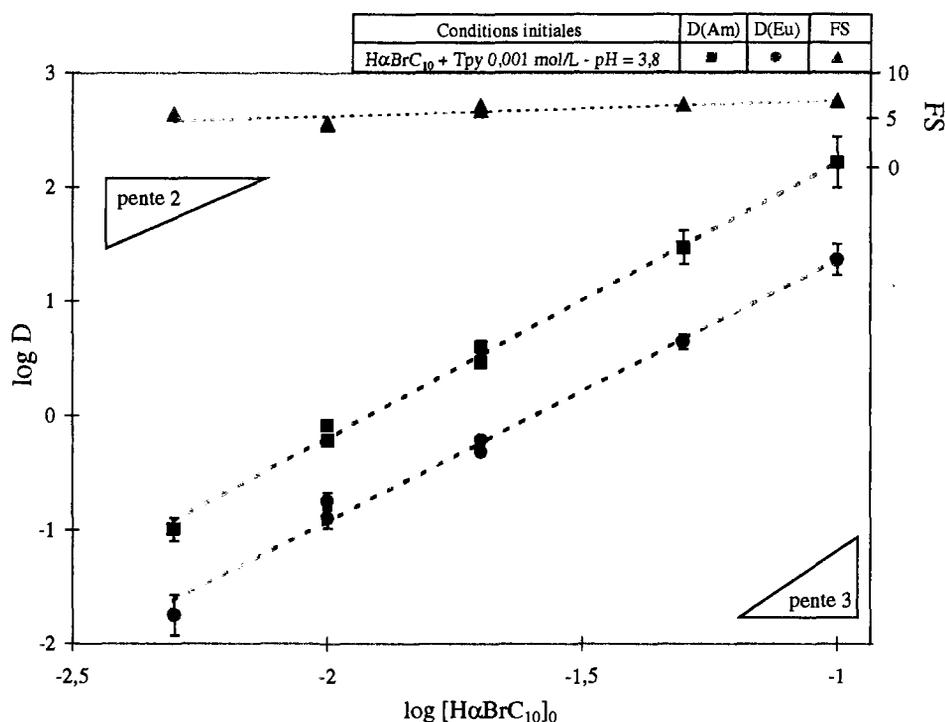


Figure 90. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$ pour $Tpy / H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C
Les courbes en pointillés sont des régressions linéaires

L'hypothèse la plus probable pour expliquer les phénomènes observés reste donc l'extraction de deux complexes métalliques différents pour chacun des cations.

❖ Variation de la concentration des ions nitrate dans la phase aqueuse

Les cations métalliques à extraire présents en phase aqueuse portent une charge + 3. Si un équilibre d'extraction libère deux protons dans la phase aqueuse, l'électroneutralité du complexe formé en phase organique doit être satisfaite par l'intervention d'un anion. D'après les pentes déterminées dans le cas de la variation de $[H\alpha BrC_{10}]$, il ne peut pas s'agir de l'anion α -bromodécanoate. C'est dans le but de déterminer la nature de cet anion que l'étude de la variation de la concentration initiale des ions nitrate en phase aqueuse a été menée.

La Figure 91 représente les courbes reliant le logarithme des coefficients de distribution des cations métalliques au logarithme de la concentration initiale d'ions nitrate en phase aqueuse, pour les deux couples de concentrations du mélange $Tpy / H\alpha BrC_{10}$.

La variation observée est la même pour les deux séries d'expériences. On peut considérer que l'influence des ions nitrate sur l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} par le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est négligeable pour des concentrations faibles d'anions dans la phase aqueuse. En revanche, lorsque la concentration de NO_3^- dépasse 1 mol/L, les coefficients de distribution augmentent selon une pente proche de 1, indiquant la participation probable d'un ion nitrate à l'équilibre d'extraction de Am^{3+} et de Eu^{3+} .

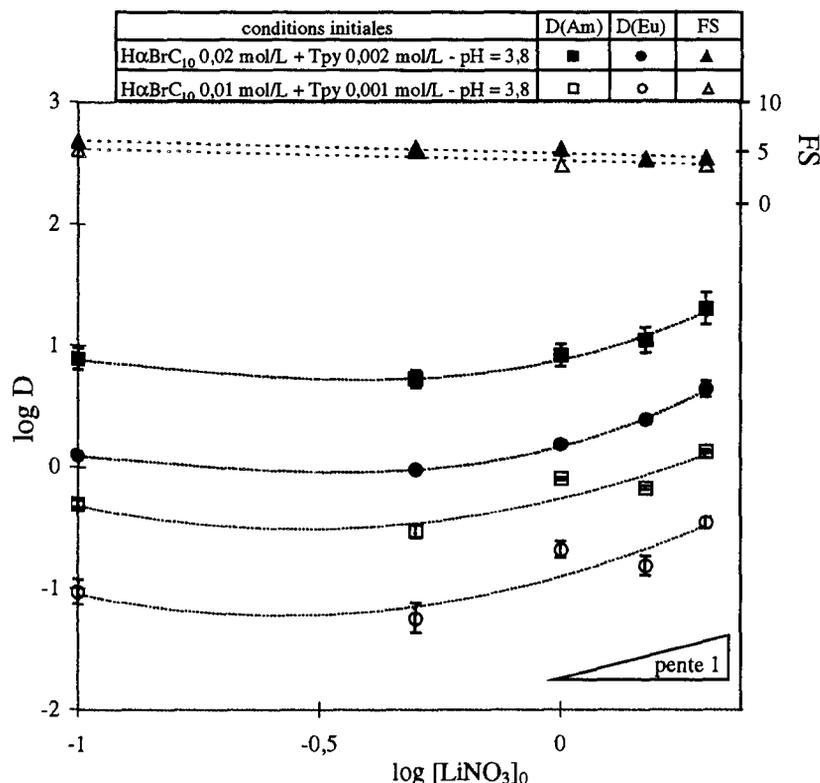
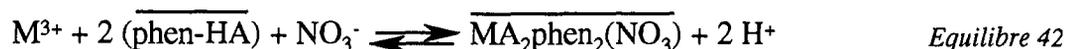


Figure 91. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale d'ions nitrate en phase aqueuse pour Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH, 22°C
Les courbes en pointillés sont des guides pour l'oeil.

Si l'on suppose la formation des deux complexes $\text{MA}_3(\text{Tpy})_n$ et $\text{MA}_2(\text{NO}_3)(\text{Tpy})_n$ en phase organique, la constante d'extraction associée à l'équilibre impliquant deux ions αBrC_{10}^- et un ion NO_3^- sera plus faible que celle associée à l'équilibre mettant en jeu trois ions αBrC_{10}^- . En effet, les anions nitrate sont beaucoup moins lipophiles que les anions α -bromodécanoate. L'influence de la concentration des ions nitrate sur les coefficients de distribution des cations ne peut donc être sensible que pour des concentrations élevées d'ions nitrate.

La mise en jeu d'un ion nitrate au cours de l'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} a déjà été démontrée pour des systèmes synergiques comparables. En effet, Le Marois [30] a envisagé les équilibres suivants pour les mélanges phénantroline / acide pélagronique et phénantroline / acide dibutylphosphorique :



L'explication proposée pour la formation de ce type de complexe est un encombrement stérique ne permettant pas d'obtenir une espèce du type $\text{MA}_3(\text{phen})_2$.

❖ Variation de la concentration initiale de Tpy dans la phase organique

L'influence de la concentration initiale de Tpy dans la phase organique a été étudiée pour une concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque constante (0,02 mol/L) en phase organique et un pH initial fixe en phase aqueuse (pH = 3,8). Ainsi, l'influence du partage du ligand entre les deux phases est faible et constant. Le pH de la phase aqueuse à l'équilibre varie très peu en raison des faibles concentrations de cations métalliques utilisées et de la faible quantité de Tpy solubilisée en phase aqueuse.

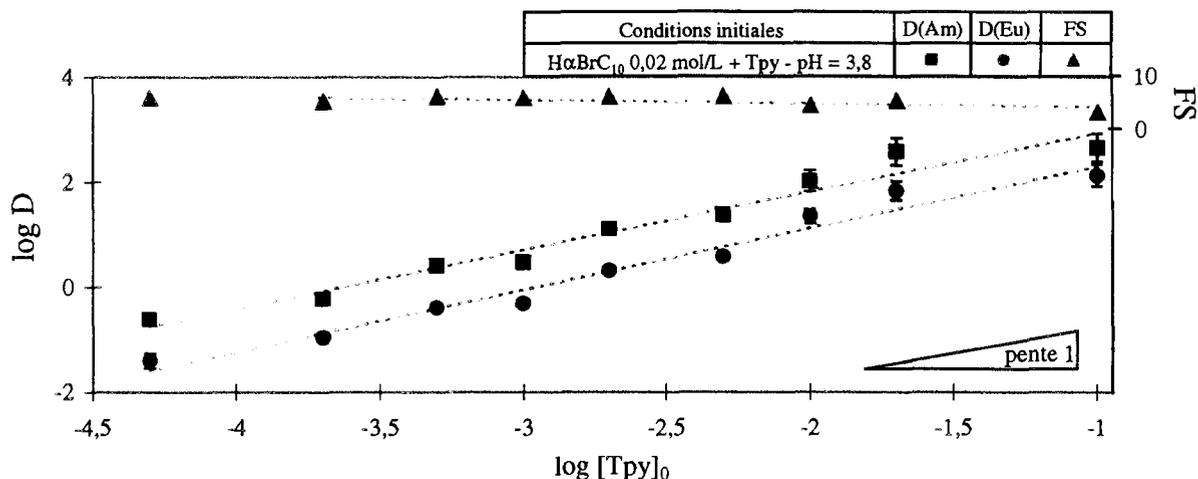


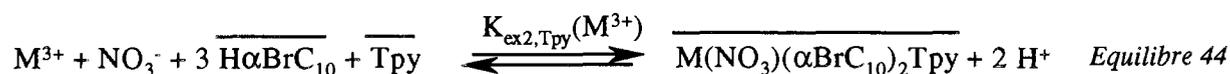
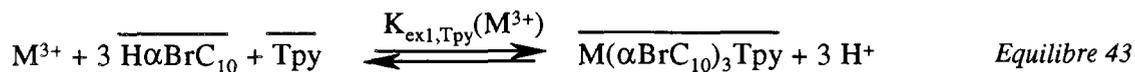
Figure 92. Variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de Tpy pour Tpy / H α BrC₁₀ dilué dans le TPH, 22°C
Les courbes en pointillés sont des régressions linéaires

La Figure 92 représente la variation en échelle logarithmique des coefficients de distribution des cations Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de Tpy.

Les courbes obtenues sont des droites de pente pratiquement égale à 1, aussi bien pour Eu^{3+} que pour Am^{3+} . Ceci correspond à la participation d'une molécule de Tpy dans l'équilibre global d'extraction de chacun des cations métalliques.

❖ Équilibre d'extraction par le système Tpy / H α BrC₁₀ dans le TPH

La méthode des pentes appliquée à l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} par le système synergique Tpy / H α BrC₁₀ dilué dans le TPH semble indiquer la formation de deux complexes en phase organique et nous permettent de proposer les deux équilibres suivants :



où la constante apparente d'extraction $K_{\text{ex2,Tpy}}$ est inférieure à la constante $K_{\text{ex1,Tpy}}$. Ces deux équilibres semblent plus ou moins favorisés selon les conditions expérimentales utilisées (pH, concentrations des extractants, force ionique).

Le système Tpy / H α BrC₁₀ a été étudié dans le *tert*-butylbenzène par Hagström *et al.* [71]. La méthode des pentes, appliquée en milieu plus ou moins dilué, leur permet de conclure

à la formation d'un seul complexe du type MA_3Tpy en phase organique. Ce résultat, bien qu'obtenu dans un autre solvant, n'est pas incohérent avec nos conclusions.

Cependant, ils déterminent un rapport optimum ligand / acide carboxylique de 2 / 3 par la méthode des variations continues. Ils suggèrent alors que l'équilibre d'extraction conduit en fait à la formation de complexes MA_3Tpy_2 . Cette hypothèse semble peu probable puisque la méthode est utilisée dans des conditions dans lesquelles les extractants interagissent.

Le facteur de séparation moyen Am/Eu obtenu pour le système Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH, sur les gammes de concentrations et de pH étudiées, est égal à 5,4. Ce mélange synergique permet donc une extraction sélective de Am^{3+} , mais la séparation est légèrement moins efficace que dans le cas du système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH.

III.3. Conclusion

L'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} par le système Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH semble plus complexe que par le mélange TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH. En effet, les deux techniques utilisées ont mis en évidence l'extraction de deux complexes métalliques différents en phase organique.

D'après l'étude par SLRT, Eu(III) comporte une molécule d'eau en première sphère de coordination dans l'un des deux complexes. Dans l'autre, aucune molécule d'eau n'apparaît en sphère interne. Bien que la stœchiométrie des complexes d'ions M(III) extraits n'ait pas pu être définie de manière aussi claire que pour le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$, la participation d'une molécule de Tpy dans l'équilibre global d'extraction de chaque cation Eu^{3+} ou Am^{3+} a été clairement établie par la méthode des pentes. De plus, la mise en jeu de trois anions αBrC_{10}^- dans l'un des équilibres, et de deux anions αBrC_{10}^- et d'un anion NO_3^- dans l'autre peut être avancée. Il est alors possible de proposer les stœchiométries suivantes pour les complexes de Eu^{3+} et de Am^{3+} extraits :



où les anions αBrC_{10}^- et NO_3^- sont bidentates et le ligand Tpy est tridentate. Le nombre de coordination en première sphère est alors égal à 9 pour le premier complexe et 10 pour le second. La plus grande gêne stérique occasionnée par αBrC_{10}^- comparativement à NO_3^- permet de faire l'hypothèse que les cations entourés de trois anions αBrC_{10}^- sont totalement déshydratés.

IV. Conclusion sur l'étude en conditions diluées

L'étude en solutions diluées de l'extraction de Eu^{3+} et de Am^{3+} par les deux systèmes TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ et Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilués dans le TPH a mis en évidence un effet synergique notable, comparée à l'extraction par $H\alpha BrC_{10}$ seul, tant au niveau des propriétés extractives que séparatives. De plus, des comportements différents sont apparus pour les deux mélanges. Bien que les deux ligands neutres envisagés soient relativement similaires (cycles aromatiques azotés, site de coordination tridentate, complexation en sphère interne, etc.), les mécanismes mis en jeu au cours de l'extraction synergique sont propres à chacun des systèmes.

Le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH semble relativement simple à interpréter puisqu'un seul complexe est extrait en phase organique. En revanche, il est apparu que le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ extrait deux complexes synergiques différents pour chacun des cations métalliques étudiés.

L'indexation des raies d'émission et des raies d'excitation a permis d'établir le diagramme énergétique des différents complexes d'euporium(III), représenté sur la Figure 93. En effet, la longueur d'onde correspondant à une transition est liée à la différence d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu, par l'équation suivante :

$$\text{énergie (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\text{longueur d'onde (nm)} \times 10^{-7}} \quad \text{Equation 77}$$

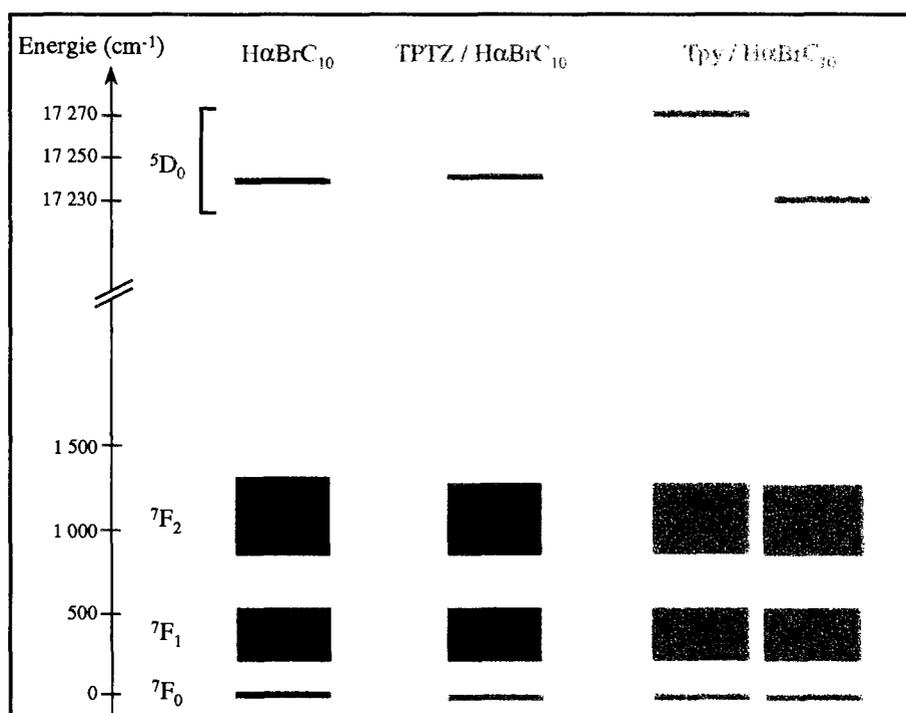


Figure 93. Diagramme partiel d'énergie des espèces d'euporium(III) extraites par différents systèmes en conditions diluées dans le TPH, déterminé dans l'air à température ambiante

L'indexation des différentes raies d'émission correspondant aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de l'euporium(III) n'a pas pu être réalisée clairement, en raison du degré de dégénérescence des multiplets ${}^7\text{F}_j$ (3 pour ${}^7\text{F}_1$ et 5 pour ${}^7\text{F}_2$) et des conditions expérimentales utilisées. L'enregistrement des spectres d'émission à une température plus basse aurait probablement permis d'obtenir une structure plus fine. Les multiplets ${}^7\text{F}_1$ et ${}^7\text{F}_2$ sont donc symbolisés par une large bande sur le schéma.

Toutefois, on peut voir que l'euporium(III) extrait par le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH possède un diagramme d'énergie différent de celui de l'euporium(III) extrait par Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH, ce dernier se trouvant sous la forme de deux complexes bien distincts. Les deux systèmes synergiques étudiés, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH, n'ont pas du tout le même comportement vis à vis de l'extraction de Eu(III).

Les différences observées entre les deux systèmes d'extraction synergique peuvent être expliquées par les propriétés intrinsèques de chaque ligand azoté, mais également par la nature de l'interaction avec l'acide carboxylique. Une étude comparée approfondie de cette interaction acido-basique pour TPTZ et Tpy aurait peut-être mis en évidence un comportement différent des deux ligands neutres. La TPTZ étant une molécule moins basique que la Tpy, son interaction avec $H\alpha BrC_{10}$ est probablement moins forte, ce qui favoriserait la complexation du cation métallique par l'acide carboxylique d'une part et la TPTZ d'autre part.

Chapitre 3. Etude des systèmes d'extraction en milieu concentré

L'étude exposée dans ce chapitre a été réalisée dans le cadre de la possible mise en place d'un procédé industriel de séparation Am(III)/Eu(III). Dans les conditions d'un procédé, les cations à extraire se trouvent présents dans une phase aqueuse nitrique en concentrations relativement élevées (pouvant approcher 0,1 mol/L). Pour obtenir des rendements d'extraction suffisants, les extractants doivent donc être utilisés en concentrations suffisantes.

C'est pourquoi nous avons étudié l'efficacité des deux systèmes synergiques précédents, TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀ dans le TPH, à extraire et à séparer les cations Eu³⁺ et Am³⁺ pour des conditions concentrées en extractants (supérieures à 0,1 mol/L).

Dans les milieux concentrés, des interactions entre extractants peuvent se manifester, alors que la dilution permet de les négliger. C'est notamment le cas de la dimérisation de l'acide carboxylique et de son interaction avec le ligand polyazoté, que nous avons mises en évidence précédemment. Ces interactions ne peuvent plus être négligées dans l'étude de l'extraction de cations métalliques.

Nous avons comparé les deux systèmes synergiques en milieu concentré du point de vue de la nature des complexes extraits et de l'efficacité de l'extraction. Comme pour l'étude en milieu dilué, deux techniques ont été mises en œuvre, la spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps dans le cas de l'europlum(III) et la spectrométrie gamma pour Eu(III) et Am(III). Les cations métalliques ont été utilisés aux mêmes concentrations que pour l'étude précédente (Eu(III) 5.10⁻⁴ mol/L pour l'étude par SLRT, Eu(III) ~ 10⁻⁸ mol/L et Am(III) ~ 3.10⁻⁷ mol/L pour l'étude par spectrométrie gamma).

I. Etude par SLRT de l'extraction de Eu³⁺

Comme pour les études en milieu dilué, la spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps a été utilisée dans cette partie afin d'étudier la fluorescence des complexes d'europlum(III) extraits en phase organique par les deux systèmes TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀ dans le TPH. L'extraction par H α BrC₁₀ seul dans le TPH a également été considérée.

Les phases organiques sont constituées de ligand azoté à des concentrations variant de 10⁻³ mol/L à 10⁻¹ mol/L et/ou d'acide α -bromodécanoïque de concentration supérieure à 10⁻¹ mol/L.

I.1. Spectre d'émission

Le spectre d'émission de l'euporium(III) extrait dans les phases organiques à l'équilibre a été enregistré après un délai de 0,5 μ s, sur une gamme de longueurs d'onde allant de 560 nm à 670 nm.

La Figure 94 présente les spectres d'émission de l'euporium(III) extrait pour chacun des trois systèmes étudiés, $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH, en fonction de la concentration initiale d'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans la phase organique.

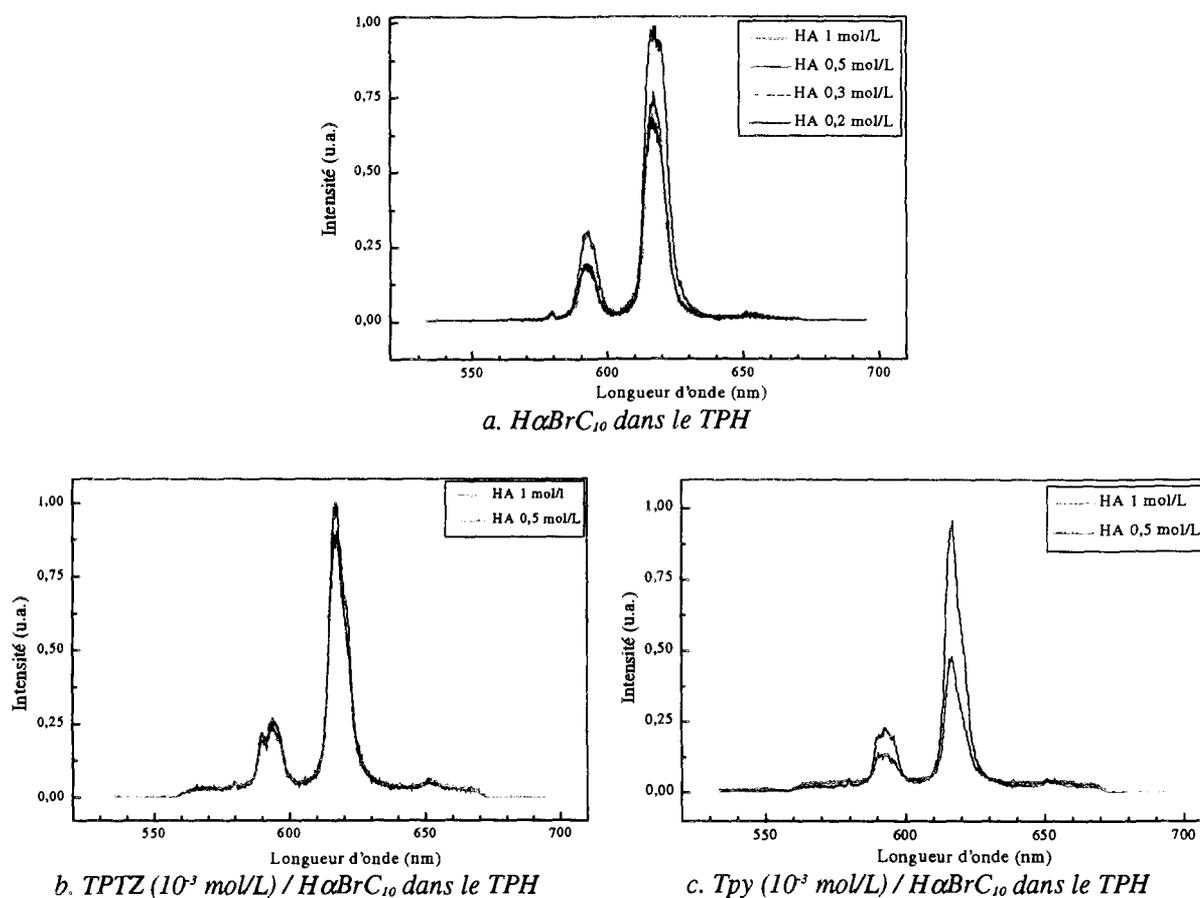


Figure 94. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait pour différents systèmes en milieu concentré, pour différentes concentrations initiales de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Les spectres d'émission ainsi obtenus présentent la même allure générale, quel que soit le système d'extraction utilisé. On peut en effet distinguer quatre raies principales d'émission correspondant aux transitions électroniques de fluorescence du cation Eu^{3+} :

- ↳ ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, bande de très faible intensité à 650 nm,
- ↳ ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, bande de forte intensité à 616 nm,
- ↳ ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, bande de moyenne intensité à 592 nm,
- ↳ ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, bande de faible intensité à 580 nm.

Le faible rapport d'intensités I_{592}/I_{616} et l'apparition de la bande à 580 nm montrent que l'euporium(III) est engagé dans des complexes de symétrie relativement basse, pour chacun des systèmes d'extraction.

Pour un système d'extraction donné, bien que les spectres d'émission conservent la même allure, l'intensité de chacune des raies, enregistrée dans des conditions identiques (largeur des fentes, nombres d'acquisitions), ne varie pas régulièrement avec la concentration d'acide α -bromodécanoïque.

En effet, pour les deux mélanges synergiques, comme le montre la Figure 95, un maximum d'intensité apparaît pour une concentration d'acide α -bromodécanoïque proche de 0,5 mol/L, puis l'intensité de fluorescence chute de manière plus ou moins importante pour $H\alpha BrC_{10}$ 1 mol/L.

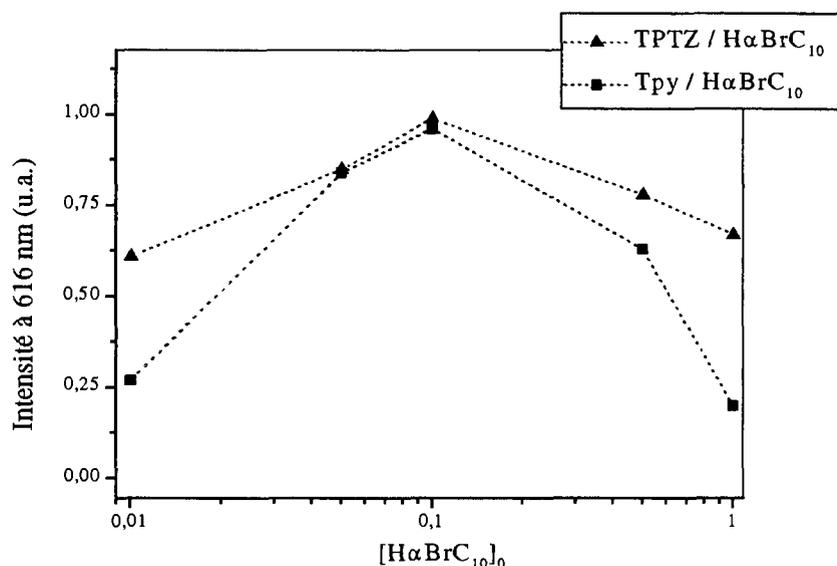


Figure 95. Intensité de la bande de transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de Eu^{3+} extrait par TPTZ (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ et Tpy (10^{-3} mol/L) / $H\alpha BrC_{10}$ dans le TPH en fonction de la concentration initiale de $H\alpha BrC_{10}$. Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

Pour les deux systèmes synergiques étudiés, l'extraction du cation Eu^{3+} semble donc être moins efficace pour les concentrations élevées d'acide α -bromodécanoïque. Cette diminution de l'intensité de fluorescence observée pour les systèmes contenant 1 mol/L d'acide peut être due à la dimérisation de l'acide carboxylique aux fortes concentrations ou aux interactions entre les extractants, mises en évidence plus haut.

La Figure 96 compare les spectres d'émission de l'euporium(III) extrait en phase organique pour les trois systèmes $H\alpha BrC_{10}$, TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ et Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilués dans le TPH, enregistrés dans les mêmes conditions.

L'analyse des spectres d'émission montre que les deux systèmes TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ et Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilués dans le TPH sont plus performants que $H\alpha BrC_{10}$ seul dans le TPH, si l'on considère que les différents complexes formés possèdent des rendements de fluorescence comparables. Par ailleurs, la bande à 592 nm correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est plus large dans le cas des systèmes synergiques, et apparaît même constituée de deux pics pour le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$. Ceci peut rendre compte de la levée de dégénérescence partielle du multiplet 7F_1 , qui peut faire apparaître au maximum 3 niveaux d'énergie. L'allure de cette bande ne permet donc pas de conclure quant au nombre d'espèces métalliques en solution.

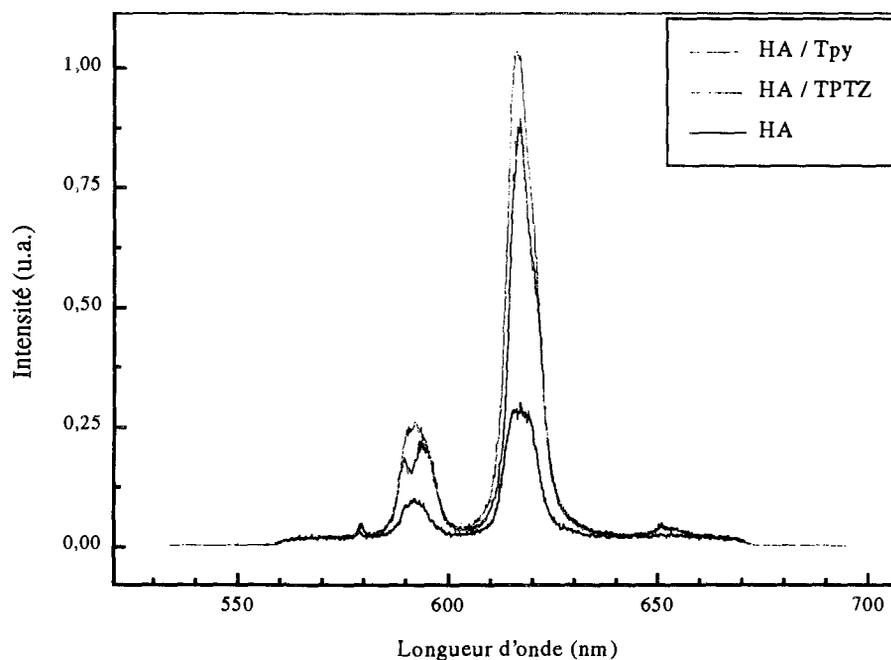


Figure 96. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, $\text{TPTZ} / \text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et $\text{Tpy} / \text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH en milieu concentré $[\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}] = 0,5 \text{ mol/L}$, $[\text{Tpy}] = [\text{TPTZ}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$
Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}^{3+} 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dans H_2O , $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

L'ajout d'un ligand polyazoté à l'acide α -bromodécanoïque dans la phase organique semble donc indiquer un changement notable dans la nature des complexes d'euprium(III) extraits.

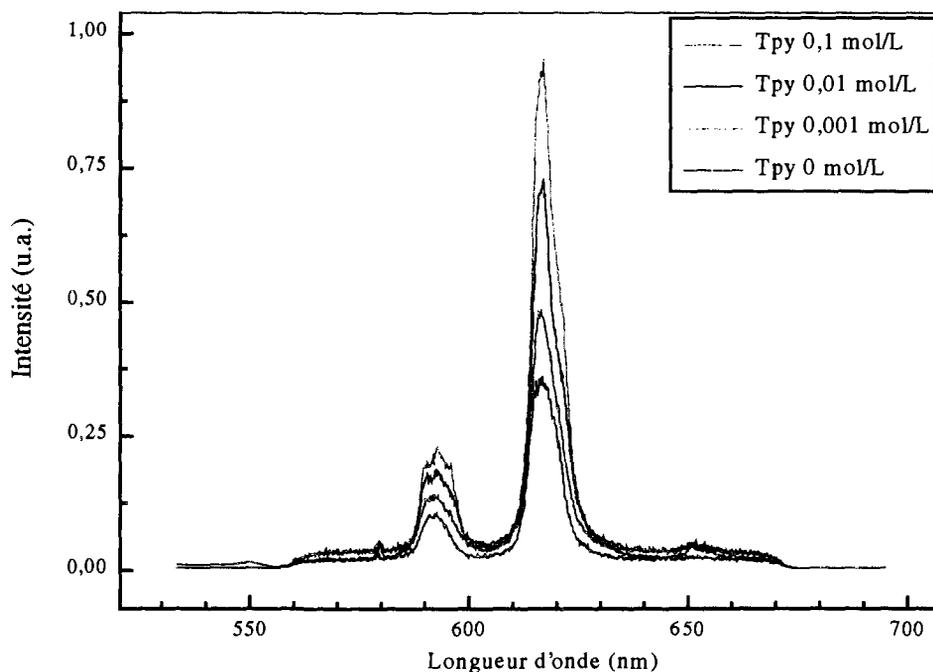


Figure 97. Spectres d'émission de Eu^{3+} extrait par $\text{Tpy} / \text{H}\alpha\text{BrC}_{10} 1 \text{ mol/L}$ dans le TPH en fonction de la concentration initiale de Tpy
Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}^{3+} 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dans H_2O , $\text{pH} = 4$, milieu perchlorate, température ambiante

La variation de la concentration initiale de ligand azoté dans la solution entraîne une augmentation de l'intensité des différentes raies d'émission (cf. Figure 97). Ceci traduit l'augmentation de la concentration d'euporium(III) extrait en phase organique.

I.2. Déclin de fluorescence

La Figure 98 présente les déclin de fluorescence de Eu^{3+} extrait respectivement par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH, ainsi que leur ajustement. Les courbes de déclin de fluorescence ont été enregistrées au maximum d'intensité de la raie à 616 nm, correspondant à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Les temps de vie des niveaux émetteur de $\text{Eu}(\text{III})$ dans chacune des phases organiques ont été évalués par ajustement des déclin de fluorescence avec une ou plusieurs exponentielles. Dans le but de mettre en évidence un écart à la loi exponentielle, nous avons également représenté les déclin de fluorescence en échelle logarithmique.

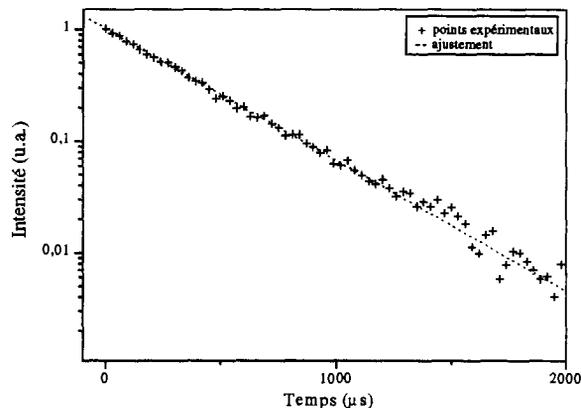
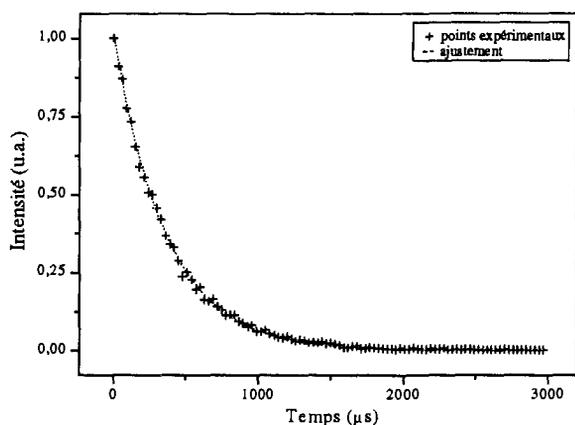
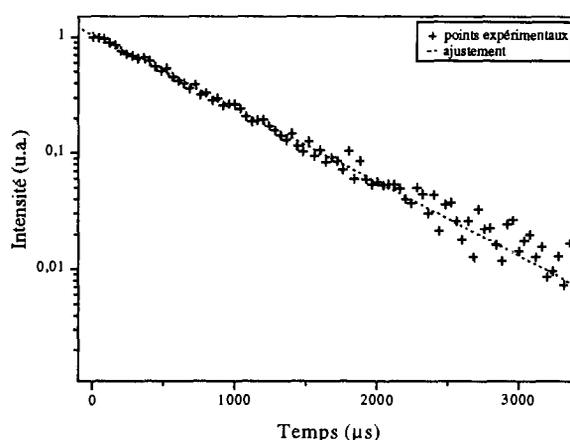
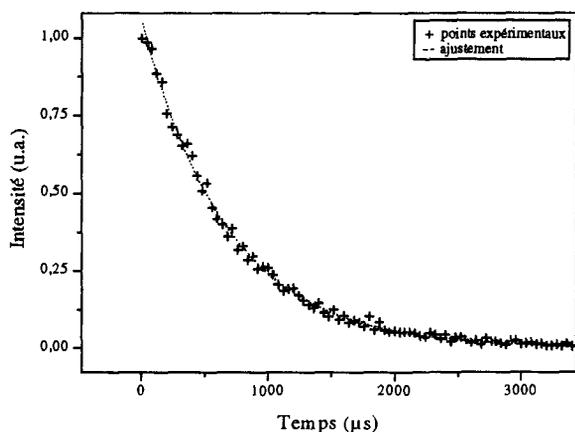
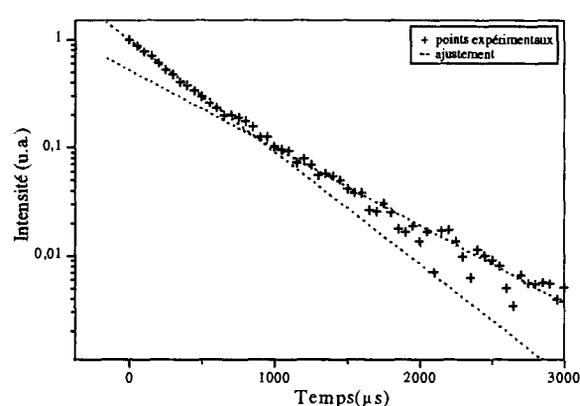
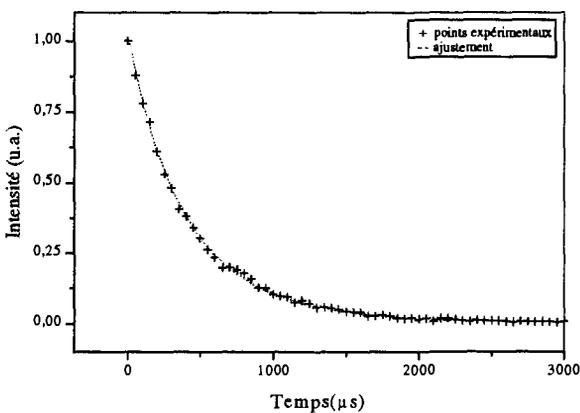
Il apparaît clairement que les déclin de fluorescence (cf. Annexe 13) suivent une loi exponentielle dans le cas de l'acide α -bromodécanoïque seul et du mélange avec la TPTZ, indiquant la présence d'une espèce unique de $\text{Eu}(\text{III})$. En revanche, dans le cas du système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, le déclin de fluorescence est ajusté par une somme de deux fonctions exponentielles, mettant ainsi en évidence la présence de deux espèces en solution. Le comportement particulier de l'euporium(III) en présence de Tpy observé en milieu dilué semble également observé en milieu concentré.

Les valeurs des temps de vie du niveau émetteur de l'euporium(III) engagé dans ces différents complexes, ainsi que le nombre d'hydratation correspondant, sont rassemblés dans le Tableau 23. Les résultats obtenus pour l'extraction de $\text{Eu}(\text{III})$ par l'acide α -bromodécanoïque seul dans le TPH sont les valeurs moyennes de deux séries d'expériences.

	τ_1 (μs) $\pm 10\%$	$\text{N}(\text{H}_2\text{O})$ $\pm 0,5$	τ_2 (μs) $\pm 10\%$	$\text{N}(\text{H}_2\text{O})$ $\pm 0,5$
$\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,2 mol/L	325	2,9		
$\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,3 mol/L	327	2,9		
$\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,5 mol/L	364	2,6		
$\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L	231	4,2		
TPTZ 10^{-3} mol/L + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,5 mol/L	679	1,3		
TPTZ 10^{-3} mol/L + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L	586	1,5		
TPTZ 10^{-2} mol/L + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L	546	1,6		
Tpy 10^{-3} mol/L + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,5 mol/L	353	2,6	819	1,0
Tpy 10^{-3} mol/L + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L	182	5,4	406	2,3
Tpy 10^{-2} mol/L + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L	285	3,4	630	1,4
Tpy 10^{-1} mol/L + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L	215	4,6	631	1,4

Tableau 23. Temps de vie et nombres d'hydratation en sphère interne de $\text{Eu}(\text{III})$ extrait par différents systèmes dans le TPH

Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

a. $H\alpha BrC_{10}$ 0,5 mol/L dans TPHb. $TPTZ 10^{-3}$ mol/L + $H\alpha BrC_{10}$ 0,5 mol/L dans TPHc. $Tpy 10^{-3}$ mol/L + $H\alpha BrC_{10}$ 0,5 mol/L dans TPHFigure 98. Déclin de fluorescence de Eu^{3+} extrait par les différents systèmes dans le TPH en conditions concentrées

Phase aqueuse initiale : $Eu^{3+} 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

❖ Extraction par $H\alpha BrC_{10}$ dans TPH

Pour des concentrations d'acide $H\alpha BrC_{10}$ comprises entre 0,2 mol/L et 0,5 mol/L, le complexe extrait en phase organique possède un nombre d'hydratation constant et proche de 3. Cette valeur est proche de celle obtenue dans le cas de l'extraction en milieu dilué.

Pour une concentration d'acide $H\alpha BrC_{10}$ plus élevée (1 mol/L) le temps de vie chute de manière relativement importante. On observe donc une augmentation du nombre d'hydratation de l'euporium(III), jusqu'à 4 molécules d'eau. Ce résultat est surprenant. En effet, il traduirait le fait qu'augmenter la concentration d'acide $H\alpha BrC_{10}$ aurait pour effet d'augmenter l'hydratation du cation métallique, ce qui peut paraître paradoxal.

Cette valeur élevée du nombre d'hydratation traduit peut-être la limite d'application de l'Equation 39, qui permet de déterminer le nombre d'hydratation à partir du temps de vie. En effet, parmi les hypothèses de Horrocks figure la condition selon laquelle seules les molécules d'eau participent aux processus de désexcitation non radiatifs. Si l'acide α -bromodécanoïque a une influence sur le temps de vie, cette équation n'est plus valable.

Un spectre infrarouge de l'acide $H\alpha BrC_{10}$ dans le dodécane a montré que la fréquence de vibration de la liaison O-H est voisine de 2900 cm^{-1} (cf. Figure 99). La désexcitation de Eu(III) par l'intermédiaire des vibrations des liaisons O-H semble donc moins efficace dans le cas de l'acide $H\alpha BrC_{10}$ que dans le cas de l'eau légère (3700 cm^{-1}), mais cette dernière est probablement plus élevée que celle due à l'eau lourde (2600 cm^{-1}), eu égard aux positions respectives des bandes de vibration des oscillateurs par lesquels le cation se désexcite dans ces systèmes. D'autre part, une augmentation de la concentration d'acide induit un élargissement de la base du pic d'absorption, et donc une gamme d'énergie plus grande.

Il semble donc possible, qu'à forte concentration, l'acide α -bromodécanoïque prenne part aux processus de désexcitation non radiatifs de Eu^{3+} .

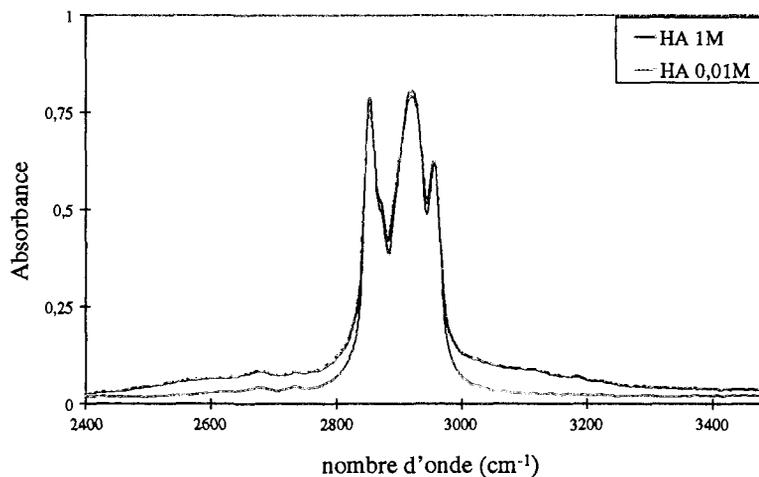


Figure 99. Spectre infrarouge à transformée de Fourier de $H\alpha BrC_{10}$ dans le dodécane

La littérature a mis en lumière la capacité de quelques autres ligands à désexciter le niveau émetteur d'un ion lanthanide(III), en raison de la forte énergie de vibration de différents groupements. On peut citer par exemple les oscillateurs N-H ($\nu = 3300\text{ cm}^{-1}$) qui, lorsqu'ils sont coordonnés en sphère interne de l'ion, inhibent la fluorescence d'une manière comparable à l'eau [19].

❖ *Extraction par le système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH*

Le nombre d'hydratation du complexe extrait par le système TPTZ + $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH semble constant et égal à $1,5 \pm 0,5$ sur la gamme de concentrations étudiée. Cette valeur est comparable à celle obtenue précédemment pour les milieux dilués.

Pour une concentration élevée d'acide α -bromodécanoïque (1 mol/L), la déshydratation du cation Eu^{3+} par le mélange TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est beaucoup plus importante que dans le cas de l'acide seul. La TPTZ joue donc un rôle important dans l'environnement du cation extrait, même si ces conditions concentrées induisent une limitation de l'équation de détermination de $N(\text{H}_2\text{O})$.

❖ *Extraction par le système Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans TPH*

Le mélange Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ fait apparaître une situation plus complexe. En effet, les variations du nombre d'hydratation des deux complexes formés en milieu concentré sont difficilement interprétables en fonction de la variation de la concentration des extractants. Il semble plus difficile de pouvoir dégager une conclusion générale sur l'extraction des cations par ce système en solutions concentrées.

On note par ailleurs une augmentation du nombre de molécules d'eau présentes en sphère interne de coordination de Eu^{3+} par rapport au milieu dilué. L'augmentation des différentes interactions en phase organique et la participation des molécules d'acide α -bromodécanoïque aux processus de désexcitation de Eu^{3+} pourraient expliquer les phénomènes observés.

Néanmoins, pour une concentration élevée d'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, l'un des deux complexes extraits par Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ possède un temps de vie court comparable à celui du complexe formé dans le cas de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul (environ 200 μs). On peut donc supposer que l'euporium possède des environnements proches dans ces deux complexes.

I.3. Spectre d'excitation

Afin d'obtenir des informations plus précises sur le nombre et la nature des complexes formés, des spectres d'excitation de la fluorescence à 615 nm (transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) ont été mesurés pour les phases organiques obtenues après extraction par les trois systèmes étudiés.

Un spectre d'excitation a donc été enregistré pour chacune des solutions sur une gamme de longueurs d'onde allant de 578 nm à 582 nm. La raie observée correspond à la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$. Les spectres relatifs à l'extraction de Eu^{3+} par chacun des trois systèmes sont représentés sur la Figure 100 pour une concentration de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ égale à 1 mol/L.

L'allure des spectres d'excitation, obtenus pour des milieux concentrés, sont semblables à ceux enregistrés en milieu dilué, en ce qui concerne l'extraction par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul et TPTZ + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. En revanche, des différences apparaissent pour le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$.

En effet, une bande unique apparaît dans les trois cas. Son maximum est situé à 579,6 nm pour l'acide α -bromodécanoïque seul et subit un léger déplacement bathochrome à 580 nm pour les deux mélanges synergiques.

Néanmoins, la bande correspondant à l'extraction par le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est beaucoup plus large que celle obtenue dans les deux autres cas. Elle est asymétrique et présente un épaulement aux faibles longueurs d'onde. Ces observations permettent de supposer la présence de deux pics distincts. Il est d'ailleurs possible de déconvoluer cette large bande en deux pics plus fins (situés à 579,5 nm et 580,2 nm), indiquant la présence probable de deux espèces différentes, déjà supposée après l'analyse des déclin de fluorescence.

Toutefois, l'un des deux pics obtenus par déconvolution du spectre d'excitation de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de Eu(III) extrait par le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH est situé à une longueur d'onde très proche de celle de la bande unique mise en évidence pour le système $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. Cette observation tend par conséquent à confirmer l'hypothèse, émise au vu des temps de vie des différentes espèces, selon laquelle l'un des complexes extraits par le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ ne mettrait en jeu que des molécules d'acide α -bromodécanoïque.

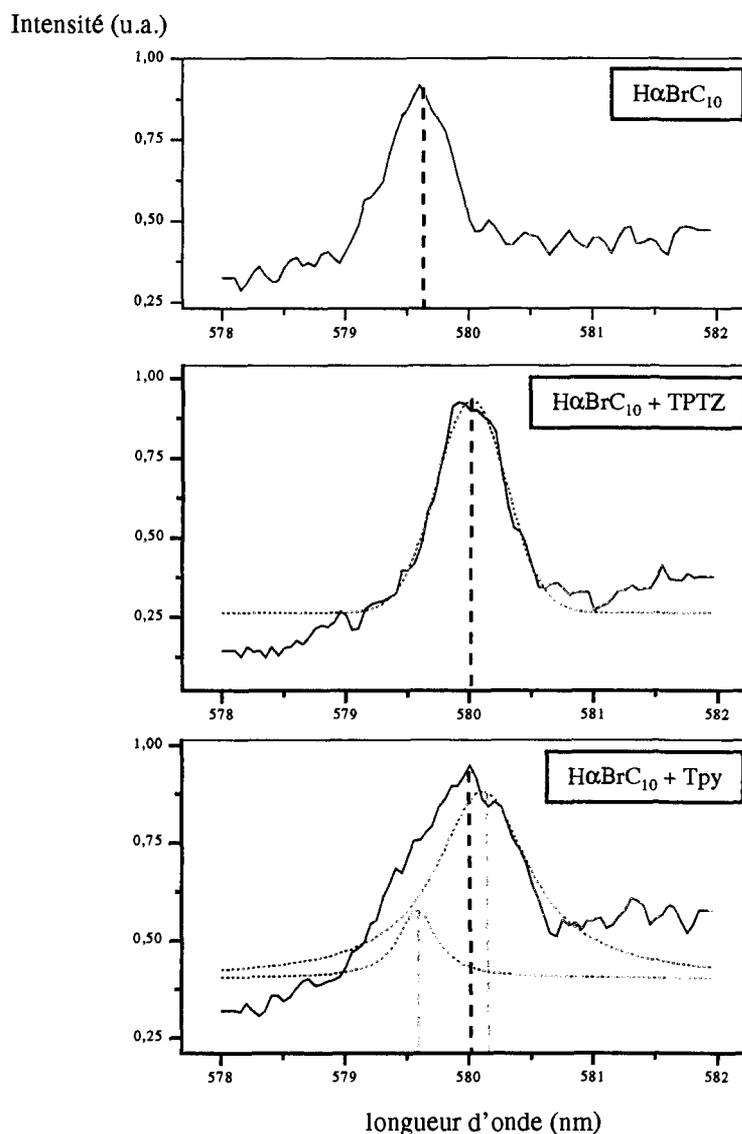


Figure 100. Spectres d'excitation de la phase organique pour différents systèmes après extraction de Eu^{3+}
Phase organique initiale : $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 1 mol/L et ligand azoté 10^{-3} mol/L dans le TPH
Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

I.4. Conclusion

La variation de l'intensité des spectres d'émission montre que l'extraction de Eu^{3+} par les deux systèmes synergiques, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH, en

milieu concentré passe par un maximum en fonction de la concentration d'acide α -bromodécanoïque.

L'extraction de Eu^{3+} par les deux systèmes synergiques fait apparaître des mécanismes différents de ceux mis en jeu lors de l'extraction par l'acide α -bromodécanoïque seul. De plus, les deux ligands polyazotés étudiés semblent agir de manière différente sur la formation des complexes en milieu concentré.

L'analyse des spectres d'émission, des spectres d'excitation et des déclins de fluorescence permet de conclure à l'extraction d'un seul complexe métallique dans le cas de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul et du système $\text{TPTZ} / \text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. En revanche, deux complexes semblent être extraits dans le cas du système $\text{Tpy} / \text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. L'indexation des différentes raies d'émission et d'excitation nous a permis de connaître la position du niveau $^5\text{D}_0$ émetteur de $\text{Eu}(\text{III})$ et d'établir le diagramme énergétique des trois systèmes étudiés (cf. Figure 101). Comme dans le cas de l'étude en solutions diluées, il n'a pas été possible d'indexer clairement les raies d'émission correspondant aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, ces deux multiplets sont donc représentés par une large bande sur le diagramme.

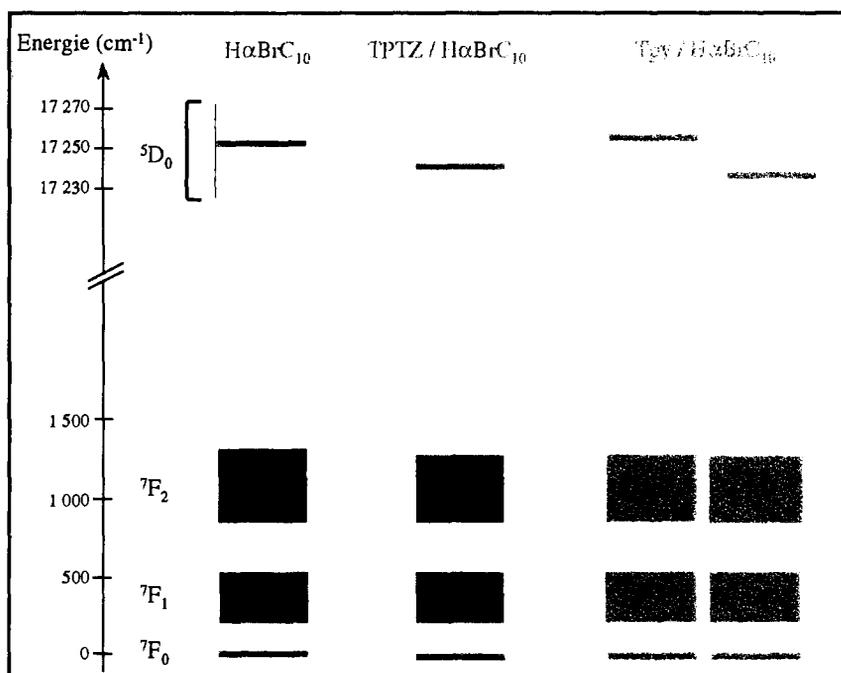


Figure 101. Diagramme partiel d'énergie des espèces d'euprémium(III) extraites par différents systèmes en conditions concentrées dans le TPH, déterminé dans l'air à température ambiante

Le nombre de complexes extraits par les trois systèmes semble être le même en milieu dilué et en milieu concentré. Cependant, bien que la nature de ces complexes apparaisse comparable dans les deux études pour $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul et pour le système $\text{TPTZ} / \text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH, la SLRT révèle des différences sur l'environnement de l'euprémium(III) extrait par le mélange $\text{Tpy} / \text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH en fonction des concentrations d'extractants utilisés. Il semble qu'en milieu concentré, l'un des complexes métalliques formés en phase organique par ce système soit similaire au complexe extrait par l'acide α -bromodécanoïque seul, c'est-à-dire qu'il n'impliquerait pas le ligand azoté.

Les résultats de l'étude à forte concentration d'acide $H\alpha BrC_{10}$ suggèrent l'existence de processus plus complexes. La présence de réactions parasites en phase organique, ainsi que la limite d'utilisation de l'équation de détermination de $N(H_2O)$ ont été avancées pour expliquer ces phénomènes.

II. Etude par spectrométrie gamma de l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+}

La spectrométrie gamma a été appliquée à l'étude de l'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} par les deux systèmes d'extraction synergiques : TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ et Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilués dans le TPH, en milieu concentré (acidité élevée et concentrations d'extractants supérieures à 0,1 mol/L). La variation des coefficients de distribution des deux cations métalliques a été étudiée en fonction de différents paramètres :

- ↳ le pH de la phase aqueuse à l'équilibre,
- ↳ la concentration initiale d'acide α -bromodécanoïque,
- ↳ la concentration initiale de ligand azoté.

L'efficacité de l'extraction par les deux systèmes a ainsi été comparée dans des conditions plus proches de celles requises pour l'application d'un procédé industriel. L'optimisation des systèmes a également été entreprise.

II.1. Influence du pH

L'influence de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} a été suivie en modifiant le pH de la solution contenant les cations métalliques à extraire, par ajout de quantités plus ou moins importantes d'acide nitrique ($0,7 < pH_{eq} < 2,3$).

La Figure 102 représente la variation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} , ainsi que du facteur de séparation Am/Eu, en fonction du pH à l'équilibre pour chacun des deux systèmes synergiques étudiés. Les concentrations initiales des extractants sont maintenues constantes, avec un rapport acide/ligand de 10 afin de pouvoir solubiliser la TPTZ.

Les coefficients de distribution des cations Eu^{3+} et Am^{3+} diminuent avec l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse. L'acide carboxylique joue donc bien le rôle d'échangeur cationique dans les deux systèmes étudiés en conditions concentrées.

La constance du facteur de séparation Am/Eu montre que l'influence du pH est la même sur l'extraction des deux cations métalliques étudiés pour un système synergique donné. Les valeurs moyennes obtenues pour FS montrent que le système impliquant la TPTZ permet une séparation légèrement plus poussée que celui contenant la Tpy (9,6 pour TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ et 7,6 pour Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dans le TPH). Une conclusion identique a été tirée de l'étude en conditions diluées, mais les facteurs de séparation étaient plus faibles pour les deux systèmes.

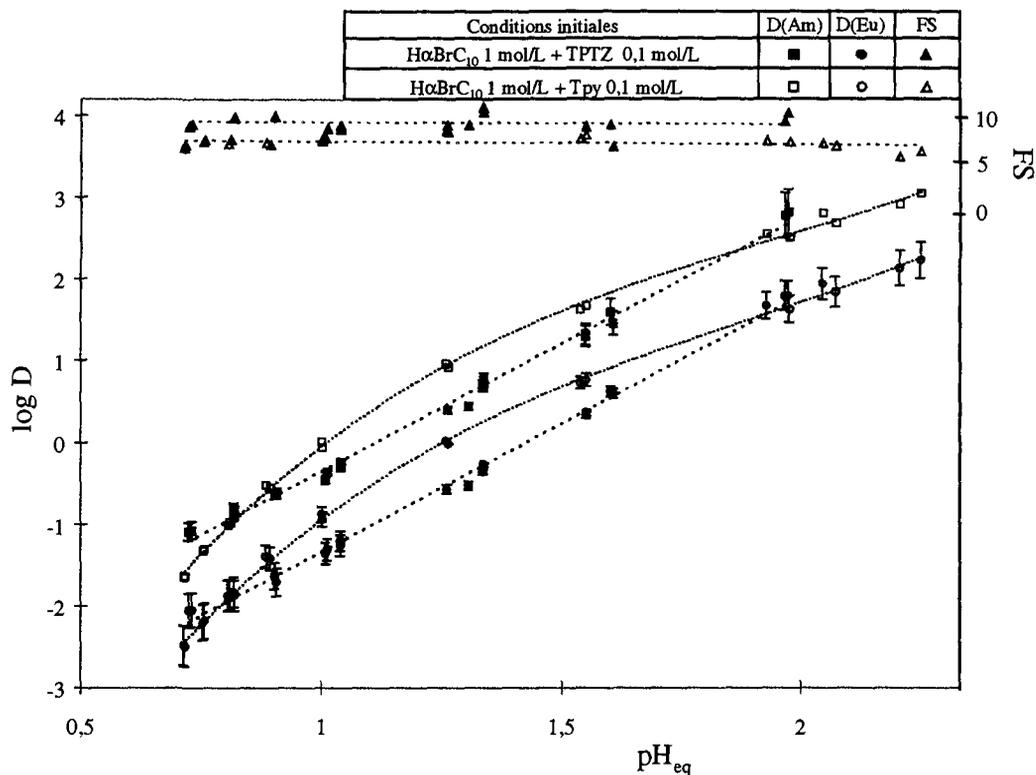


Figure 102. Coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre pour les systèmes TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀ dans le TPH en milieu concentré, 22°C
Les courbes en pointillés figurent la tendance générale.

Les deux systèmes d'extraction étudiés font apparaître des comportements différents en fonction du pH. Les courbes représentant les logarithmes des coefficients de distribution des cations en fonction du pH sont des droites dans le cas du système TPTZ / H α BrC₁₀ dans le TPH. En revanche, ils n'évoluent de manière linéaire pour le système Tpy + H α BrC₁₀ que pour les pH supérieurs à 1,5. Pour des pH plus faibles, on observe une chute beaucoup plus marquée des log D, très certainement en raison du transfert d'une fraction de la Tpy en phase aqueuse, comme nous l'avons mis en évidence dans le premier chapitre.

L'existence d'interactions en phase organique, le transfert du ligand azoté dans la phase aqueuse, et sa protonation rendent difficile une comparaison de l'efficacité d'extraction des deux systèmes synergiques. Dans les conditions que nous avons choisies, les performances d'extraction des deux systèmes sont similaires, mais le système Tpy / H α BrC₁₀ semble un peu plus efficace pour les pH compris entre 1 et 2. La tendance s'inverse en faveur du système TPTZ / H α BrC₁₀ pour des acidités supérieures à 0,1 mol/L ou inférieures à 0,01 mol/L.

II.2. Influence de la concentration d'acide α -bromodécanoïque

L'influence de la concentration d'acide α -bromodécanoïque sur les coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} a été étudiée. Les deux systèmes synergiques Tpy / H α BrC₁₀ et TPTZ / H α BrC₁₀ ont été étudiés pour des concentrations initiales constantes de ligands azotés, ainsi qu'un pH initial constant de la phase aqueuse (HNO_3 0,1 mol/L).

La Figure 103 représente les coefficients de distribution des deux cations obtenus pour chacun des deux systèmes synergiques pour des concentrations initiales d'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ comprises entre 10^{-2} mol/L et 4 mol/L.

L'acidité des phases aqueuses à l'équilibre a été titrée par une solution de soude 0,1 mol/L. Les résultats obtenus ne font pas apparaître de variation de la concentration d'acide nitrique, car cette méthode donne accès à la concentration totale de protons dans la solution (libre ou complexé au ligand azoté présent en quantité non négligeable). Pour obtenir l'activité du proton libre, une mesure du pH est nécessaire. Cependant, cette mesure est relativement incertaine pour une acidité de l'ordre de 0,1 mol/L.

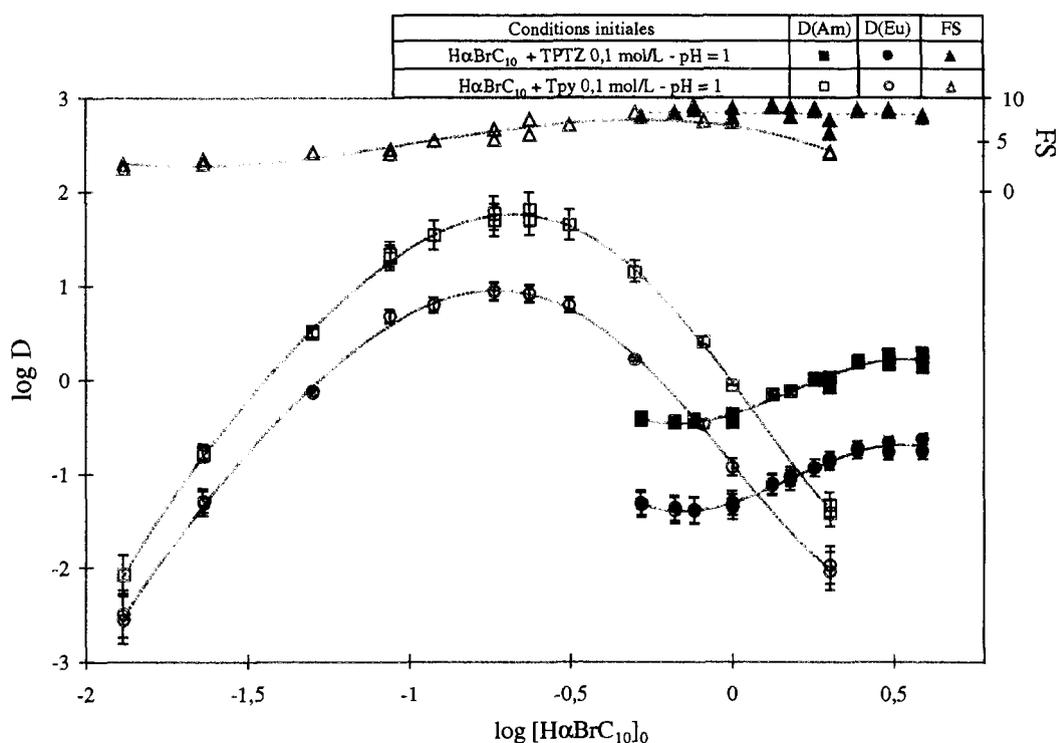


Figure 103. Comparaison des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH en milieu concentré, 22°C
Les courbes en pointillés sont des guides pour l'œil

Bien que le comportement de chaque cation soit similaire pour un système d'extraction donné, la Figure 103 fait apparaître des comportements totalement différents pour les deux systèmes synergiques.

En effet, les coefficients de distribution des cations obtenus, pour le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH, passent par un optimum pour une concentration d'acide α -bromodécanoïque proche de 0,2 mol/L, c'est-à-dire environ 2 fois la concentration de Tpy. Cette courbe en cloche est typique d'un système synergique, et a également été mise en évidence par SLRT. La partie croissante de la courbe rend compte de l'effet synergique du système, de plus en plus important au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. La partie décroissante représente un effet antagoniste, créé par les interactions entre les deux extractants présents en fortes concentrations dans la phase organique.

L'étude de ce même système dans le *tert*-butylbenzène par Hagström *et al.* [71] fait également apparaître un extremum d'extraction mais pour des conditions différentes. Il est évalué pour une concentration d'acide α -bromodécanoïque proche de celle que nous avons déterminée (environ 0,4 mol/L), mais pour une concentration initiale de Tpy de 0,02 mol/L. Il correspond donc à un rapport $[H\alpha BrC_{10}]/[Tpy]$ d'environ 20.

La localisation de l'optimum d'efficacité du système synergique dépend donc des conditions expérimentales choisies, et en particulier du pH et des concentrations initiales des extractants.

L'augmentation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} avant l'optimum est assez brutale et elle s'accompagne d'une augmentation du facteur de séparation $FS(Am/Eu)$, qui est multiplié par 3 entre 0,01 mol/L et 0,2 mol/L de $H\alpha BrC_{10}$. Ceci rend compte de la diminution du transfert de la Tpy en phase aqueuse lorsque la concentration d'acide carboxylique dans la phase organique augmente.

L'augmentation de la concentration d'acide α -bromodécanoïque dans la phase organique au-delà de l'optimum d'extraction semble être accompagnée d'une chute du facteur de séparation $FS(Am/Eu)$. Dans cette gamme de concentrations de $H\alpha BrC_{10}$, l'interaction entre le ligand neutre et l'acide carboxylique intervient fortement pour former un composé du type $L(HA)_n$, comme nous l'avons montré précédemment. Cette interaction rend difficile la complexation des cations métalliques par le ligand azoté, qui est présent en quantité beaucoup plus faible que l'acide carboxylique. On tend alors probablement vers une extraction par $H\alpha BrC_{10}$ seul, d'où une chute de la sélectivité d'extraction.

Le système TPTZ + $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH ne fait pas apparaître cet effet antagoniste dans la gamme de concentrations considérée. La variation des $\log D$, obtenue sur une gamme plus faible de concentrations d'acide $H\alpha BrC_{10}$ en raison de la faible solubilité de la TPTZ, est croissante entre $[H\alpha BrC_{10}] = 1$ et 2,5 mol/L. Pour des concentrations plus faibles, les coefficients d'extraction semblent indépendants de la concentration d'acide α -bromodécanoïque. Vitorge [29] a également observé ce phénomène, et a proposé l'existence d'un autre mode d'extraction par la TPTZ mais sans $H\alpha BrC_{10}$. Cette hypothèse semble incompatible avec les coefficients de distribution de Am^{3+} et Eu^{3+} représentés sur la Figure 103, puisque la TPTZ seule ne permet pas d'extraire les cations.

Le facteur de séparation $FS(Am/Eu)$ observé dans le cas du système TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH est constant dans la gamme de concentrations étudiées et égal à 8,5. Cette valeur est légèrement plus faible que celle déterminée au cours de l'étude précédente en fonction du pH de la phase aqueuse ($FS = 9,6$), mais reste toujours plus élevée que celle obtenue en milieu dilué ($FS = 6,3$). Le mélange TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH est donc plus sélectif de $Am(III)$ en milieu concentré. En outre, sa sélectivité est légèrement plus grande que celle du mélange Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH.

L'absence de courbe en cloche dans le cas du système TPTZ + $H\alpha BrC_{10}$ dilué dans le TPH dans ces conditions peut s'expliquer par la basicité et le partage plus faibles de la TPTZ par rapport à la Tpy. Ses performances sur l'extraction de Am^{3+} et Eu^{3+} seraient donc moins sensibles aux variations de pH et de la concentration de $H\alpha BrC_{10}$ dans les gammes de concentration considérées. Une autre gamme de concentration de TPTZ et d'acide carboxylique aurait peut-être mis en évidence une variation comparable à celle de la Tpy, mais la faible solubilité de la TPTZ dans le TPH limite ces recherches.

Cette étude montre donc que la comparaison des deux systèmes d'extraction est délicate, puisque la variation des coefficients de distribution des cations Eu^{3+} et Am^{3+} avec la concentration de $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est différente. Le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH présente en effet une efficacité plus importante pour des concentrations d'acide α -bromodécanoïque supérieures à 1,5 mol/L et un pH initial de 1. En revanche, le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH est plus efficace pour des concentrations plus faibles d'acide α -bromodécanoïque à ce même pH.

II.3. Influence de la concentration du ligand azoté

Les deux systèmes synergiques Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ ont été étudiés pour une concentration initiale constante d'acide α -bromodécanoïque correspondant à l'optimum d'extraction obtenu au cours de l'étude précédente (2,5 mol/L pour TPTZ et 0,2 mol/L pour Tpy), et à pH initial constant en phase aqueuse (pH = 1 correspondant à HNO_3 0,1 mol/L).

La variation des coefficients de distribution des cations Eu^{3+} et Am^{3+} pour les deux systèmes synergiques est représentée sur la Figure 104.

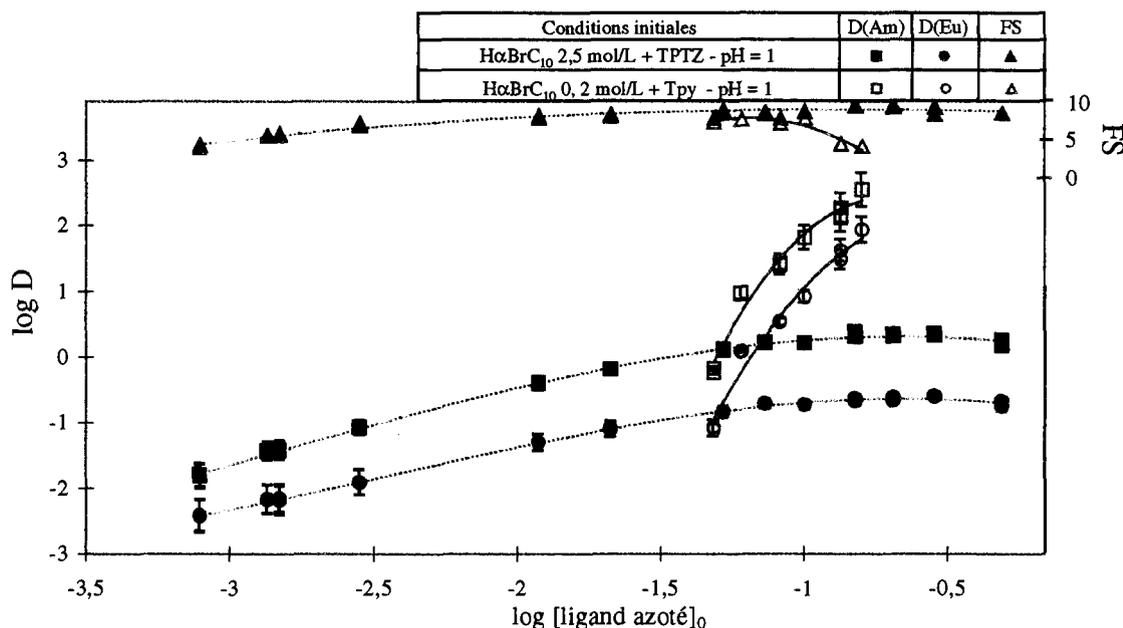


Figure 104. Coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en fonction de la concentration initiale du ligand azoté pour les systèmes TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH en milieu concentré, 22°C
Les courbes en pointillés sont des guides pour l'œil

Les coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} obtenus pour le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH augmentent avec la concentration de ligand azoté en suivant une pente proche de 1, qui semble indiquer la participation d'une molécule de TPTZ à l'équilibre global d'extraction des cations métalliques. L'extraction atteint alors un maximum à partir de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de TPTZ en phase organique initiale, et l'augmentation de la concentration du ligand azoté au delà de cette valeur n'a plus d'influence sur les coefficients de distribution des cations métalliques. Des variations similaires sont observées pour le facteur de séparation

FS(Am/Eu). Sa valeur double entre 8.10^{-4} mol/L et 5.10^{-2} mol/L de TPTZ, pour atteindre une valeur constante de l'ordre de 9 pour des concentrations supérieures.

L'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} par le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH présente donc un maximum pour une acidité initiale de 0,1 mol/L en phase aqueuse. Il est obtenu pour les concentrations suivantes : TPTZ 0,25 mol/L et $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 2,5 mol/L.

La variation des $D(\text{M}^{3+})$ est beaucoup plus marquée dans le cas du système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, sans doute en raison de la protonation du ligand azoté et de son transfert partiel en phase aqueuse. La détermination de l'acidité des phases aqueuses à l'équilibre n'a pas permis de confirmer cette hypothèse, puisque la technique ne permet pas d'obtenir la concentration de proton libre dans la solution. La forte augmentation des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} avec la concentration de la Tpy a fortement limité le domaine d'étude, puisqu'on atteint très rapidement des concentrations de cations trop faibles dans l'une des deux phases pour être déterminées avec précision. Le facteur de séparation FS(Am/Eu) chute pour une concentration de Tpy supérieure à 0,1 mol/L dans la phase organique initiale, il passe de 7 avant cette concentration à 4 après. Cette diminution, bien qu'elle ne soit pas accompagnée d'une chute des coefficients de distribution des cations métalliques, semble refléter l'interaction entre le ligand azoté et l'acide carboxylique en phase organique.

II.4. Conclusion

L'étude des coefficients de distribution de Eu^{3+} et Am^{3+} en milieu concentré a mis en évidence des comportements différents pour les deux systèmes synergiques, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH. La variation de différents paramètres (pH de la phase aqueuse, concentration d'acide α -bromodécanoïque et concentration de ligand azoté dans la phase organique) a une influence différente sur l'extraction des cations métalliques et sur le facteur de séparation FS(Am/Eu) que le ligand azoté mis en jeu soit TPTZ ou Tpy. Ces différences sont sans doute principalement dues aux propriétés de basicité et d'hydrophobie des ligands azotés et aux interactions qui existent entre ces ligands neutres et l'acide carboxylique en phase organique. La Tpy est une molécule plus basique que la TPTZ, et son interaction avec l'acide $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est donc probablement plus forte que celle de la TPTZ. Ceci pourrait expliquer les différences de comportement observées pour les deux systèmes synergiques.

Un optimum d'extraction et de séparation des cations Eu^{3+} et Am^{3+} a été déterminé pour chacun des deux systèmes synergiques dans le TPH pour une acidité initiale en phase aqueuse de 0,1 mol/L :

↳ TPTZ 0,25 mol/L et $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 2,5 mol/L,

↳ Tpy 0,1 mol/L et $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ 0,2 mol/L.

Pour des concentrations plus fortes d'extractants, les coefficients de distribution et le facteur de séparation restent relativement constants pour le système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, alors qu'ils chutent pour le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH. L'interaction Tpy- $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ limite donc la formation de complexes synergiques en phase organique.

Les valeurs du facteur de séparation FS(Am/Eu) moyen obtenues pour chacun des deux systèmes synergiques montrent que le mélange TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ (FS = 8,6) est, comme en milieu dilué, légèrement plus sélectif vis à vis de Am(III) que le mélange Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ (FS = 7,2).

Les comportements différents, observés pour les deux systèmes synergiques TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀ dans le TPH en conditions concentrées, rendent difficile la comparaison de leur efficacité d'extraction. Celle-ci ne peut donc être valable que dans les conditions choisies, car un changement de pH ou de concentration peut entraîner un renversement total de la situation.

Chapitre 4. Discussion

Deux systèmes synergiques, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH, ont été utilisés pour l'extraction de deux cations des séries *f*, Eu^{3+} et Am^{3+} . Ces deux systèmes se sont avérés sélectifs de Am^{3+} , quelles que soient les conditions d'étude considérées, mais le mélange TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ permet d'obtenir des facteurs de séparation FS(Am/Eu) légèrement supérieurs, de l'ordre de 7.

I. Etude en milieu dilué

L'étude en milieu dilué, pour lequel les interactions parasites entre les extractants en milieu organique peuvent être négligées, a permis d'appréhender les équilibres mis en jeu et la stœchiométrie des complexes synergiques formés.

Ces études ont fait apparaître des différences entre les mécanismes d'extraction par les deux systèmes synergiques. Le mélange TPTZ + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH semble extraire les cations étudiés sous la forme d'un complexe unique, de stœchiométrie $\text{M}(\text{TPTZ})(\alpha\text{BrC}_{10})_3(\text{H}_2\text{O})$. En revanche, l'extraction des ions Am(III) et Eu(III) par le mélange Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH fait intervenir deux complexes métalliques. L'un d'eux ferait apparaître une molécule d'eau en première sphère de coordination du cation, alors que le cation serait totalement déshydraté dans le second complexe. Bien que ces deux systèmes présentent des similitudes au niveau des sites de complexation et des capacités d'extraction, il semble que les équilibres mis en jeu au cours de l'extraction des cations métalliques soient différents.

La comparaison des résultats relatifs à ces deux systèmes synergiques avec ceux correspondant à l'extraction de Eu^{3+} par l'acide α -bromodécanoïque seul dans le TPH a mis en évidence une déshydratation du cation beaucoup plus marquée dans le cas des mélanges synergiques. On passe en effet d'environ 2,5 molécules d'eau dans le complexe $\text{Eu-H}\alpha\text{BrC}_{10}$ à une, voire aucune molécule d'eau dans les complexes synergiques. La complexation du ligand azoté tridentate s'accompagne donc de la "décomplexation" de trois molécules d'eau, conduisant à la formation d'un complexe plus lipophile.

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées au laboratoire par P. Guilbaud, dans le but de modéliser la complexation de cations Ln^{3+} par les anions α -bromodécanoate seuls ou en présence de Tpy dans l'eau. Dans les conditions initiales de tous les calculs, le cation est lié aux atomes d'oxygène de trois anions αBrC_{10}^- bidentates, ainsi qu'aux trois atomes d'azote d'une molécule de Tpy, si tel est le cas.

La simulation de ces systèmes a montré qu'après quelques picosecondes, ce qui représente un temps long du point de vue de la dynamique moléculaire, le complexe $\text{Eu}(\alpha\text{BrC}_{10})_3$ n'est pas dissocié et que trois molécules d'eau sont présentes dans la première sphère de coordination du cation. D'autre part, dans le complexe $\text{Eu}(\alpha\text{BrC}_{10})_3\text{Tpy}$, les anions restent coordonnés de manière bidentate et une molécule d'eau est présente en sphère interne du cation (cf. Figure 105). Les atomes d'azote sont situés à une distance plus importante du cation (environ 2,9 Å) que les atomes d'oxygène des ions carboxylate ou de l'eau (environ 2,4 Å).

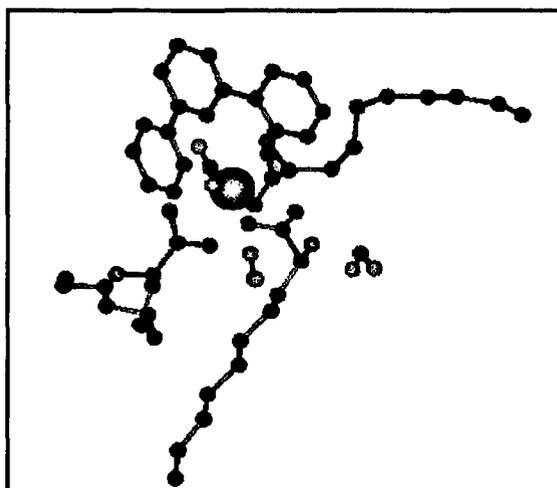


Figure 105. Vue instantanée après quelques picosecondes du complexe $\text{Eu(III)/Tpy/3}\alpha\text{BrC}_{10}^-$ simulé par dynamique moléculaire en solution aqueuse

Ces différents résultats de dynamique moléculaire sont tout à fait cohérents avec nos études d'extraction des cations métalliques réalisées par SLRT et par la méthode des pentes.

II. Etude en milieu concentré

L'étude en milieu concentré, plus proche des conditions d'extraction appliquées dans un procédé industriel, a mis en évidence une situation plus complexe.

Des réactions parasites à l'extraction synergique sont apparues, principalement dues à des interactions en phase organique entre les extractants. La dimérisation de l'acide carboxylique et son interaction avec le ligand polyazoté, qui ont été mises en évidence, ne peuvent plus être négligées dans le cas de solutions concentrées. C'est pourquoi les mécanismes mis en jeu au cours de l'extraction des cations métalliques en solution concentrée ne peuvent pas être identifiés aussi aisément que pour des milieux dilués. L'interprétation des différents phénomènes observés dans ces conditions s'est avérée relativement délicate.

Néanmoins, la SLRT a permis de mettre en évidence l'extraction d'un complexe d'euporium(III) unique par le système $\text{TPTZ}/\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH et de deux complexes dans le cas du mélange $\text{Tpy}/\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$. Par comparaison avec l'extraction de Eu(III) par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul dans le TPH, on a pu avancer l'hypothèse selon laquelle l'un de ces deux complexes ne mettaient en jeu que l'acide α -bromodécanoïque.

La technique utilisée pour déterminer le nombre d'hydratation de l'euporium(III) extrait par les trois systèmes, $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul, $\text{TPTZ}/\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et $\text{Tpy}/\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le

TPH, semble avoir atteint ses limites pour les solutions très concentrées d'acide α -bromodécanoïque. Il est en effet possible que celui-ci prenne part à la désexcitation du niveau émetteur de l'euporium(III) par l'intermédiaire de la vibration de sa liaison O-H.

L'étude en milieu concentré a également mis en évidence la difficulté de comparer deux systèmes synergiques, du point de vue de leur capacité extractive. En effet, les mécanismes mis en jeu pour TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ et Tpy / $H\alpha BrC_{10}$ étant différents, leur réponse à différents paramètres est variable. L'optimum d'extraction n'est pas obtenu pour les mêmes conditions.

Quatrième Partie.
Comparaison de la
sélectivité Am/ Eu apportée
par un ligand polyazoté en
complexation et en extraction

I. Introduction

Au cours des travaux que nous avons menés, la séparation américium(III)/europium(III) a été étudiée en utilisant des systèmes d'extraction synergique impliquant un acide carboxylique lipophile et un ligand polyazoté. Ce dernier apporte une sélectivité, en raison de son caractère de donneur mou. En effet, il possède plus d'affinité pour l'américium(III), légèrement plus polarisable que l'europlum(III).

Cependant, l'extraction synergique met en jeu de nombreux mécanismes (déshydratation du cation, complexation par le ligand, extraction par l'acide, etc.). C'est pourquoi, nous avons privilégié l'étude de la complexation des cations par le ligand azoté en phase homogène, puisque c'est elle qui induit la sélectivité Am(III)/Eu(III), afin d'étudier le phénomène de la séparation.

La comparaison des études en milieu homogène et en milieu hétérogène nous amène par conséquent à nous poser la question suivante :

la sélectivité de complexation d'un ligand polyazoté en milieu homogène peut-elle être corrélée à la sélectivité d'extraction Am(III)/Eu(III) obtenue lorsque ce ligand est utilisé en extraction liquide-liquide ?

Autrement dit : les mécanismes de complexation par un ligand polyazoté aromatique tridentate permettent-ils d'interpréter les mécanismes de séparation Am(III)/Eu(III) au cours de l'extraction ?

Dans cette quatrième partie, une discussion sera ouverte d'une part sur les systèmes synergiques, en se basant sur les résultats obtenus au cours de notre étude pour les deux mélanges TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀, et d'autre part sur les systèmes non synergiques, en s'appuyant sur les propriétés extractives des molécules de la famille des Btp, récemment mises en évidence dans la littérature et dans notre laboratoire.

II. Systèmes synergiques

II.1. Résultats de complexation avec les ligands Tpy et TPTZ

L'étude en milieu homogène de la complexation des cations de degré d'oxydation III des séries *f* a mis en évidence des sélectivités Am(III)/Eu(III) plus ou moins marquées, en particulier selon la nature du ligand polyazoté aromatique et selon le pH de la solution.



Les constantes de complexation des Ln(III) et de Am(III), dont les définitions sont rappelées ci-dessus, déterminées dans MeOH/H₂O (76/24% vol.), ont fait apparaître des différences de sélectivité pour Tpy et TPTZ.

La première constante de complexation de Am^{3+} par la Tpy est 10 fois plus grande que celle de Eu^{3+} , alors que la TPTZ complexe de manière comparable Am^{3+} et Eu^{3+} pour former le complexe 1:1. Cependant, si l'on compare la constante de formation du deuxième complexe ML_2 , les deux ligands polyazotés présentent une affinité plus grande pour le cation Am^{3+} , la Tpy étant beaucoup plus sélective que la TPTZ.

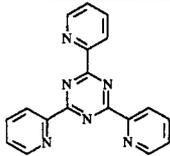
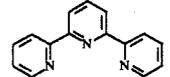
		$\log K_1(\text{Eu})$	$\log K_1(\text{Am})$	$\log K_2(\text{Am})$	$\beta_2(\text{Am})/\beta_1(\text{Eu})$
TPTZ		3,6	3,5	1,0	8
Tpy		2,4	3,4	1,6	400

Tableau 24. Sélectivité de complexation Am(III)/Eu(III) pour deux ligands polyazotés, en milieu chlorure MeOH/H₂O (76/24%vol.), pH ~ 5, 25°C

Dans le milieu MeOH/H₂O (76/24% vol.) considéré, la sélectivité de complexation Am(III)/Eu(III) semble donc beaucoup plus favorable à l'américium(III) pour la Tpy que pour la TPTZ.

Cependant, nous avons montré (cf. Figure 47 et Figure 53) que l'affinité de complexation pour un ligand polyazoté dépend du solvant utilisé, probablement du fait des différences de solvation des espèces présentes (cations, ligand, complexes). En effet, les constantes de protonation d'un ligand polyazoté et ses constantes de complexation vis à vis de Eu^{3+} varient en fonction du pourcentage de méthanol dans le mélange MeOH/H₂O, mais la variation est différente selon la nature du ligand et de l'ion complexé.

Par conséquent, la sélectivité Am(III)/Eu(III) obtenue dans le mélange MeOH/H₂O (76/24% vol.) peut être différente dans un autre milieu et en particulier dans l'eau. Malheureusement, la faible solubilité dans H₂O des ligands polyazotés étudiés ne nous a pas permis de l'évaluer.

En l'absence de ces valeurs, nous ne considérerons que les données déterminées dans le mélange MeOH/H₂O (76/24% vol.) pour la suite de la discussion, bien que cela puisse fausser légèrement les conclusions.

II.2. Résultats d'extraction avec les ligands Tpy et TPTZ

L'étude des performances d'extraction Am(III)/Eu(III) de deux systèmes synergiques, TPTZ / H α BrC₁₀ et Tpy / H α BrC₁₀ dilués dans le TPH, à partir d'un milieu aqueux plus ou moins acide, a fait apparaître un facteur de séparation Am/Eu constant et légèrement supérieur pour le système TPTZ / H α BrC₁₀ (cf. Tableau 25).

	FS (Am/Eu)
TPTZ / H α BrC ₁₀	6,3
Tpy / H α BrC ₁₀	5,4

Tableau 25. Sélectivité d'extraction Am(III)/Eu(III) par deux systèmes synergiques dans le TPH phase aqueuse nitrique, 22°C

II.3. Discussion sur les systèmes synergiques

II.3.a. Synergie d'extraction

Le premier point qui est à noter est la mise en évidence d'une synergie d'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} pour les deux mélanges étudiés, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH.

La SLRT nous a permis de donner une explication à ce phénomène, en déterminant le nombre d'hydratation en première sphère de coordination de l'euprium(III), lorsqu'il est engagé dans des complexes avec des ligands polyazotés en milieu homogène, et dans des complexes synergiques formés par extraction liquide-liquide. La formation des espèces suivantes a ainsi pu être mise en évidence dans le cas de Tpy et TPTZ :

cation libre	$\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{8 \text{ à } 9}^{3+}$
milieu homogène	$\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_{5 \text{ à } 6}^{3+}$
milieu hétérogène	$\text{Eu}(\alpha\text{BrC}_{10})_3(\text{H}_2\text{O})_{2 \text{ à } 3}$
milieu hétérogène	$\text{Eu}(\alpha\text{BrC}_{10})_3\text{L}(\text{H}_2\text{O})_{0 \text{ à } 1}$

Les molécules d'eau qui hydratent le cation non complexé sont chassées partiellement par le ligand polyazoté lors de la complexation en milieu hydro-alcoolique, et le cation est pratiquement déshydraté lors de l'extraction du complexe synergique.

Le complexe extrait par l'acide α -bromodécanoïque seul est plus hydraté que ceux extraits par les mélanges avec un ligand azoté. Il est moins lipophile, donc son passage en phase organique est moins favorable. Ceci explique l'efficacité plus grande de l'extraction par les systèmes synergiques.

Il y a substitution des molécules d'eau par le ligand et par l'extractant, et non addition au cours de l'extraction synergique par les systèmes que nous avons étudiés. Le doute émis par Kassierer et Kertes [70], qui pose la question "addition ou substitution" (cf. Première partie p.37), est donc levé pour les mélanges TPTZ + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH.

II.3.b. Synergie de séparation Am(III)/Eu(III)

❖ Cas du mélange TPTZ + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH

Dans le cas de la TPTZ, la sélectivité Am(III)/Eu(III) observée au cours de l'extraction synergique avec l'acide α -bromodécanoïque est comparable à la sélectivité de complexation observée pour la TPTZ seule en milieu homogène. Par ailleurs, comme nous l'avons observé, la sélectivité du donneur dur $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ est *quasi* nulle, les cations métalliques étant considérés comme des accepteurs durs. C'est par conséquent la TPTZ qui induit la séparation des deux ions M(III) 4f et 5f au cours de l'extraction par le mélange synergique.

Dans le cas de la TPTZ, on peut donc corréliser les résultats d'extraction synergique, pour le système TPTZ + $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilué dans le TPH avec les résultats de complexation en milieu homogène.

❖ Cas du mélange Tpy + H α BrC₁₀ dilué dans le TPH

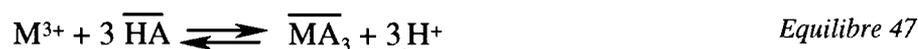
Dans le cas de la Tpy en revanche, on observe une chute de la sélectivité Am(III)/Eu(III) entre la complexation par le ligand azoté et l'extraction par le mélange synergique Tpy + H α BrC₁₀ dilué dans le TPH. Il semble donc plus difficile de corrélérer les deux phénomènes.

Ce résultat n'est cependant pas surprenant, car l'extraction synergique met en jeu de nombreuses réactions, plus ou moins prépondérantes selon les composés mis en jeu. La présence en phase organique d'un ligand basique donneur mou et d'un extractant acide donneur dur induit des interactions pouvant perturber l'extraction des cations métalliques. Deux phénomènes parallèles peuvent notamment expliquer la baisse de la sélectivité observée : l'interaction acido-basique d'une part, et la compétition donneur dur / donneur mou d'autre part.

➔ Interaction acido-basique

Pour comprendre la nature et les conséquences de cette interaction sur l'extraction, reprenons le cas d'un équilibre simple.

Lorsque l'acide organique lipophile HA est seul pour extraire les cations métalliques Ln(III) et An(III), l'équilibre d'extraction peut s'écrire de la manière suivante, comme nous l'avons vu dans le cas de H α BrC₁₀ :



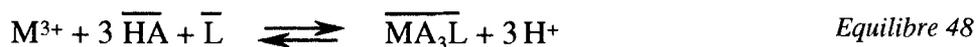
L'acide agit comme un échangeur cationique, il y a une compétition au niveau de ses sites de coordination (les oxygènes) entre le proton et le métal. Le facteur de séparation Am(III)/Eu(III) observé dans ce cas est très faible puisque l'acide n'apporte pas de sélectivité.

Lorsque l'ajout d'un ligand azoté dans la phase organique initiale provoque un effet synergique, deux cas différents peuvent être observés.

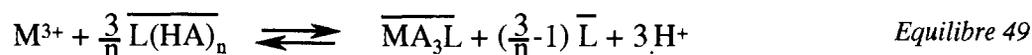
① **Mise en évidence d'une synergie d'extraction avec une synergie de séparation**

Dans ce premier cas, les coefficients de distribution des cations Am(III) et Eu(III) sont largement accrus par rapport à l'extraction par l'acide seul, il y a effet synergique. Le facteur de séparation augmente également, ce qui laisse penser que le ligand azoté L, qui apporte la sélectivité Am/Eu, se trouve dans la sphère de coordination des cations métalliques. On peut rendre compte de ces deux effets par la formation d'un complexe synergique en phase organique, du type MA₃L dans le cas le plus simple. L'effet synergique est alors principalement dû à la déshydratation plus importante du cation métallique par l'ajout de ligand azoté.

Dans le cas où il n'y a pas d'interactions entre l'acide HA et le ligand azoté L en phase organique, ou si ces interactions sont négligeables, l'équilibre d'extraction peut s'écrire de manière simple :



Lorsque des interactions d'ordre acido-basique existent en phase organique entre le ligand azoté basique, et l'acide organique qui lui est associé, il peut se former un composé de type $L(HA)_n$ dans lequel les deux partenaires sont liés par liaison hydrogène. L'effet synergique observé est probablement un peu plus faible qu'en l'absence d'interactions, puisque ces dernières peuvent gêner la complexation des cations métalliques. De plus, l'extraction étant sélective, on peut supposer que les complexes formés font toujours apparaître le ligand azoté L dans la sphère de coordination des cations $Am(III)$ et $Ln(III)$, comme l'indique l'équilibre suivant :

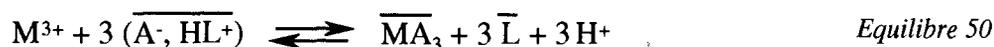


Ce type d'équilibre a été mis en évidence par Le Marois [30] dans le cas de l'extraction de Am^{3+} et Eu^{3+} par l'acide pélargonique en présence de phénantroline. Il a montré la formation d'un composé (phen-HA) en phase organique et a obtenu un facteur de séparation de l'ordre de 18.

② Mise en évidence d'une synergie d'extraction mais sans synergie de séparation

Ce second cas est généralement observé lorsque l'acide organique associé au ligand azoté en phase organique est un acide "fort". L'extraction des cations métalliques est favorisée, puisque leurs coefficients de distribution sont largement supérieurs à ceux obtenus lors de l'extraction par l'acide HA seul en phase organique. L'effet synergique est donc présent. Cependant, on n'observe pas de sélectivité $Am(III)/Eu(III)$, on peut donc supposer que le ligand azoté L n'intervient plus dans le complexe extrait.

Pour expliquer ces phénomènes *a priori* contradictoires, on peut supposer la formation en phase organique d'une paire d'ions entre l'acide lipophile et le ligand azoté. En présence de l'acide organique "fort", le ligand azoté basique peut se protoner et former un composé de type (A^-HL^+) . La présence de la forme anionique de l'acide est alors nettement favorisée, ce qui facilite la complexation et l'extraction des cations métalliques par A^- . En effet, la compétition proton/métal au niveau des sites de coordination de l'acide, observée au cours de l'extraction par HA seul, est ici minimisée, ce qui explique l'effet synergique. Parallèlement, la protonation du ligand azoté l'empêche de complexer les cations métalliques, il ne peut pas intervenir dans le complexe extrait, il n'y a donc pas de sélectivité $Am(III)/Eu(III)$. On peut ainsi supposer que le complexe extrait est le même que lorsque l'acide HA est seul en phase organique, c'est-à-dire MA_3 . L'équilibre global d'extraction peut être représenté par :



C'est probablement le phénomène qui est mis en jeu lorsque Le Marois [30] ajoute la phénantroline à l'acide dibutyl phosphorique (HDBP) ou à l'acide dinonyl naphthalène (HDNNS). L'utilisation de ces acides forts dans la phase organique induit un effet synergique au niveau de l'extraction, mais une baisse importante de la sélectivité (par exemple, par rapport au mélange phen + acide pélargonique présenté plus haut), puisque le facteur de séparation ne dépasse pas 2. La phénantroline a tendance à se protoner en présence de HBBP ou HDNNS, ce qui exalte la force de l'acide et donc sa capacité d'extraction.

Ce phénomène a également été observé par Rais *et al.* [101] dans le cas de l'association de l'acide cobalt-dicarbollide avec la TPTZ. Les dicarbollides, qui sont des acides très forts et très hydrophobes n'ont pas permis la séparation Am(III)/Eu(III) escomptée avec la TPTZ à partir d'un milieu HNO₃ 0,1 mol/L, bien qu'une synergie d'extraction ait été observée. En revanche, l'utilisation de sels de dicarbollide (sodium par exemple) en synergie avec la phen dans le nitrobenzène a permis de séparer Am(III) de Eu(III) avec un facteur de séparation de 34, à partir d'une phase aqueuse contenant 0,1 mol/L de HNO₃. Cette sélectivité d'extraction est comparable à la sélectivité de complexation Am(III)/Eu(III) obtenue par Le Marois [30] pour la phen dans l'éthanol ($\log K_1(\text{Am}^{3+}) = 25 * \log K_1(\text{Eu}^{3+})$).

Dans le cas de la TPTZ, l'ajout de l'acide fort a probablement entraîné une protonation importante de la TPTZ et la formation de paires d'ions ($\text{A}^- \text{TPTZH}^+$) en phase organique. Ceci a pour conséquence l'augmentation des propriétés extractantes de l'acide HA d'une part, et la diminution, voire la suppression, du pouvoir complexant du ligand azoté. La TPTZ semble donc jouer uniquement un rôle d'accepteur de proton, mais ne semble pas prendre part à l'extraction et à la séparation des cations métalliques. La phen, qui pourtant est plus basique que la TPTZ, n'a pas pu se protoner puisque le dicarbollide était présent en solution sous la forme d'un sel. Ses propriétés sélectives ont donc pu s'exprimer, d'où le maintien du facteur de séparation Am(III)/Eu(III).

Des phénomènes similaires ont été observés au cours de l'étude de l'extraction de Eu³⁺ et Am³⁺ par le mélange d'un acide organique fort, la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI, pKa = 1,13), et d'un ligand azoté homologue de la TPTZ, la 2,4,6-tri-(*tertio*-butyl-pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine (T^tBuPTZ), dans le toluène [102]. Hill a montré que l'ajout de T^tBuPTZ augmentait les coefficients de distribution des deux cations, par rapport à HPBI seul, mais n'entraînait aucune sélectivité Am(III)/Eu(III). L'hypothèse d'un échange de proton entre les deux partenaires et de la formation d'une paire d'ions en présence d'un acide très fort en phase organique semble donc se confirmer une fois encore dans ce cas. La présence de cet équilibre en phase organique pourrait être corroborée par une étude du composé formé en phase organique entre le ligand azoté et l'acide organique fort, par exemple par conductimétrie, et par l'étude de la nature du complexe métallique extrait en phase organique, par exemple par SLRT en comparant avec le complexe extrait par l'acide seul.

Ces différents exemples montrent que la force de l'acide organique associé au ligand azoté a une influence considérable sur la sélectivité Am(III)/Eu(III) obtenue au cours de l'extraction synergique. Une étude comparative de deux acides carboxyliques réalisée par Nomura *et al.* [90] a bien mis en évidence cet effet. La sélectivité Am³⁺/Eu³⁺ atteinte par le système synergique Tpy + acide α -bromodécanoïque est plus importante que celle obtenue avec le mélange Tpy + acide α -cyanodécanoïque dans le TPH, bien que l'effet synergique observé soit plus faible. L'acidité plus forte du dérivé cyano peut expliquer ses meilleures performances d'extraction, mais également ses moindres performances de séparation par rapport à l'acide α -bromodécanoïque.

Les Equilibre 48 et Equilibre 50 reflètent les réactions limites qui peuvent se produire lorsque le système d'extraction est composé d'un ligand neutre azoté et d'un acide organique. La plupart des cas d'extraction synergique mettent en jeu des équilibres intermédiaires, dans lesquels les deux extractants ne sont pas indépendants l'un de l'autre, mais ne forment pas de réelle paire d'ions dans la phase organique. Ceci rend donc plus difficile l'interprétation des différents phénomènes observés. C'est probablement le cas du mélange Tpy + H α BrC₁₀ dilué

dans le TPH que nous avons étudié, et qui a fait apparaître la formation de plusieurs complexes.

La basicité du ligand neutre et l'acidité de l'acide organique doivent être compatibles l'une avec l'autre pour que la sélectivité Am(III)/Eu(III) induite par le ligand azoté soit optimale au cours de l'extraction synergique. L'augmentation de la force de l'acide semble généralement augmenter le pouvoir extractant du système, mais en contrepartie diminuer la sélectivité observée. Pour conserver un facteur de séparation convenable en présence d'un acide fort, le ligand azoté mis en jeu doit apparemment être le moins basique possible. L'affinité plus faible du ligand neutre pour le proton aurait tendance à restreindre la formation d'une paire d'ions en phase organique entre les deux partenaires.

➡ Compétition donneur dur / donneur mou

Le deuxième phénomène qui pourrait expliquer la baisse de sélectivité d'un système synergique est une compétition de réactivité vis à vis du cation à extraire. Le système synergique est constitué d'un donneur mou, le ligand polyazoté, et d'un donneur dur, l'acide carboxylique. Les cations An^{3+} et Ln^{3+} étant considérés comme des accepteurs durs dans la classification HSAB, l'interaction avec le donneur dur sera plus forte qu'avec le ligand azoté. Les caractères durs et mous des deux donneurs doivent donc être équilibrés pour que le ligand neutre puisse également complexer les cations et créer une sélectivité.

Cette compétition donneur dur / donneur mou est par exemple minimisée dans le système TPTZ + acide dinonylnaphtalène sulfonique (HDNNS) étudiée par Vitorge [29], pour extraire Am^{3+} et Eu^{3+} dans le *t*-butylbenzène. En effet, il a montré que la sélectivité de l'extraction synergique atteinte par ce système est du même ordre de grandeur que celle de la complexation en phase aqueuse. Il a expliqué la différence entre les systèmes TPTZ / $H\alpha BrC_{10}$ et TPTZ / HDNNS par la polymérisation de HDNNS sous forme de micelles inverses. Les sulfonates voisins d'un cation extrait n'ont pas tendance à l'entourer complètement car ils sont retenus par la partie organique des molécules auxquelles ils sont greffés et qui constituent la micelle inverse. Par conséquent, les anions $DNNS^-$ n'éloignent pas la TPTZ du cation qu'elle complexe dans la micelle, d'où le maintien de la sélectivité.

D'autres systèmes synergiques, différents de ceux que nous avons étudiés, semblent également mettre en jeu ce type de compétition. Il s'agit en particulier de mélanges contenant un acide dithiophosphinique, extractant acide mais donneur mou, et un organophosphoré, agent synergique solvatant et donneur dur. Plusieurs études [103, 104] semblent montrer que plus l'agent organophosphoré est dur, plus la sélectivité d'extraction Am(III)/Eu(III) est faible. L'augmentation de la dureté de l'agent synergique accentuerait la solvataion des cations métalliques et aurait pour effet d'éloigner l'acide dithiophosphinique du centre métallique. Ce dernier aurait alors plus de difficulté à complexer les cations métalliques, d'où la diminution de la sélectivité qu'il induit par l'intermédiaire de ses atomes de soufre (donneurs mous). Au contraire, un organophosphoré de dureté modérée permettrait à l'extractant mou de se rapprocher du cation en première sphère de coordination, ce qui renforcerait le caractère covalent de la liaison soufre-métal.

La compétition donneur dur / donneur mou peut donc jouer un rôle très important dans l'extraction des cations métalliques. La dureté de chacun des deux donneurs impliqués dans le système synergique doit être ajustée pour que la séparation recherchée soit optimale.

Il est par conséquent difficile dans les systèmes synergiques, où interviennent ce genre de réactions (interactions acido-basiques ou compétitions donneur dur / donneur mou, par exemple) de corrélérer la sélectivité de complexation observée en phase homogène à la sélectivité d'extraction.

III. Systèmes non synergiques

A côté de nos systèmes synergiques mettant en jeu un ligand mou et un extractant dur, certains ligands, certes peu nombreux, permettent néanmoins de séparer Am(III) et Eu(III) par extraction liquide-liquide lorsqu'ils sont utilisés seuls.

C'est par exemple le cas des ligands de la famille des Btp, dont l'application à l'extraction sélective des actinides(III) a été récemment proposée par Kolarik *et al.* [105]. Ils ont montré que ces ligands se comportent comme des extractants solvatants efficaces vis à vis des actinides(III) même à partir d'un milieu acide concentré. De plus, les sélectivités Am(III)/Eu(III) atteintes sont nettement plus fortes que celles obtenues avec tout autre ligand polyazoté.

En effet, l'américium(III) est extrait par la 2,6-bis-(5,6-diéthyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine (EtBtp) ou la 2,6-bis-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine (PrBtp) à partir de solutions d'acide nitrique de concentration atteignant 2 mol/L, avec un facteur de séparation Am(III)/Eu(III) de l'ordre de 140. Les molécules de la famille des Btp semblent posséder une affinité pour les cations Ln^{3+} et An^{3+} suffisamment forte pour les extraire en phase solvant, sans besoin d'une association avec un échangeur cationique, comme dans le cas de la Tpy ou de la TPTZ. La présence d'un "modifieur" est néanmoins nécessaire dans la phase organique (alcool) afin de solubiliser les complexes formés. La stoechiométrie proposée des complexes formés est : ML_3X_3 , où M est Am(III) ou Eu(III), L est un ligand EtBtp ou PrBtp et X un anion permettant l'électroneutralité, NO_3^- par exemple. Ces ligands sont donc des extractants solvatants, qui nécessitent seulement la présence d'un co-ion.

Ces résultats sont en parfait accord avec notre étude en phase homogène de la protonation de la Me-Btp et de sa complexation vis à vis de Eu^{3+} et Am^{3+} . L'évaluation du facteur d'affinité a mis en évidence une sélectivité vis à vis de Am^{3+} plus importante que pour les autres ligands azotés étudiés. Cette sélectivité reste conservée même en milieu fortement acide, en raison de la très faible basicité de la molécule.

La sélectivité propre de ces molécules, mise en évidence en complexation, peut donc être corrélée avec la sélectivité atteinte au cours de l'extraction.

Cette observation semble pouvoir être généralisée à tout système d'extraction simple, c'est-à-dire impliquant un extractant neutre unique, puisqu'il n'y a pas d'interaction ou de compétition avec un autre donneur. Ceci n'est valable que lorsque l'anion co-extraît pour neutraliser la charge du cation n'intervient pas en première sphère de coordination du complexe formé.

L'importance du contre-ion utilisé sur la séparation An(III)/Ln(III) a été mise en évidence par Cordier [106] dans le cas de l'extraction liquide-liquide par les picolinamides. Ces molécules extraient les cations de degré d'oxydation III des séries *f* avec trois co-ions.

L'utilisation d'ions perchlorate ou pertechnétate permet une extraction et une séparation plus marquées des cations des séries *f*, par rapport à la plupart des anions inorganiques couramment employés, en particulier NO_3^- . Deux facteurs essentiels ont été invoqués pour expliquer ces différences. D'une part, l'effet de la désorganisation de la structure à longue distance de l'eau, qui facilite la déshydratation de l'anion et donc son extraction en phase organique. D'autre part, la taille importante des anions ClO_4^- et TcO_4^- , qui n'interviennent pas en première sphère de coordination et laissent la place aux molécules de ligands beaucoup plus sélectifs. L'extraction des cations et la séparation Am(III)/Eu(III) devient alors beaucoup plus efficace.

IV. Conclusion

Pour un système d'extraction liquide-liquide simple, la sélectivité de complexation d'un ligand neutre polyazoté peut généralement être corrélée à sa sélectivité d'extraction Am(III)/Eu(III) observée lorsque ce ligand est utilisé en extraction. Néanmoins, des différences peuvent apparaître lorsque l'anion minéral co-extrait est impliqué en première sphère de coordination du complexe formé.

Dans le cas des systèmes synergiques engageant un ligand neutre polyazoté et un acide organique, la corrélation entre la complexation des cations par le ligand et les performances de l'extraction n'est pas possible dans tous les cas.

Pour qu'un système synergique puisse séparer efficacement Am(III) et Eu(III), il doit exister une balance entre les deux composants du système. Cet équilibre doit en particulier être présent au niveau :

↳ des propriétés acido-basiques : l'acide doit être suffisamment fort pour que sa forme dissociée soit favorisée, mais pas trop pour ne pas protoner le ligand azoté,

↳ des caractéristiques de dureté-mollesse : l'acide doit être suffisamment dur pour permettre l'extraction des cations en phase organique, mais pas trop pour que la compétition acide dur / ligand azoté puisse avoir lieu au niveau des sites de coordination du cation.

L'extraction synergique met en jeu de nombreux composés et de nombreux mécanismes. Cette complexité du phénomène rend par conséquent difficile une prévision *a priori* des performances d'extraction et de séparation des cations métalliques considérés.

Conclusion Générale

Les ligands polyazotés polydentates aromatiques sont des candidats potentiels pour extraire, seuls ou en synergie avec un acide carboxylique lipophile, les actinides(III) sélectivement par rapport aux lanthanides(III) à partir d'un milieu acide concentré.

Afin de contribuer à la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la séparation An(III)/Ln(III) par extraction liquide-liquide, une étude des propriétés complexantes de différents ligands polyazotés vis à vis des cations Ln^{3+} et Am^{3+} , et du proton, ainsi que des propriétés extractantes de deux systèmes synergiques, a été réalisée.

L'étude de la protonation des ligands polyazotés, analogues de la 2,2':6',2''-terpyridine, ainsi que de la complexation de cations des séries *f* par ces ligands, a été conduite en milieu homogène hydro-alcoolique.

Les différentes molécules envisagées, toutes aromatiques, présentent un caractère basique plus ou moins marqué, qui semble diminuer lorsque le nombre d'atomes d'azote du système conjugué augmente.

Ces ligands possèdent une affinité plus ou moins grande vis à vis des cations lanthanide La^{3+} , Eu^{3+} et Lu^{3+} , mais forment des complexes plus stables avec Am^{3+} . Ces résultats obtenus confirment l'importance du caractère "donneur mou" du ligand pour la sélectivité An(III)/Ln(III). Les cations sont complexés de manière tridentate, généralement selon une stœchiométrie ML pour les lanthanides et ML et ML_2 pour l'américium.

L'influence de la nature du solvant utilisé sur les constantes de protonation de quelques ligands polyazotés et sur leurs constantes de complexation de Eu(III) a en général fait apparaître des variations linéaires. Cependant, ces variations sont différentes selon le ligand et selon le type de constante étudiée, ce qui indique que l'ordre de basicité des différents ligands et d'affinité pour un cation métallique M^{3+} dépend du solvant utilisé.

Parmi les ligands étudiés, la 2,6-bis-(5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine (Me-Btp) est la molécule la moins basique et celle qui possède l'affinité la plus forte pour l'américium(III) dans un mélange MeOH/ H_2O (76/24 %vol.). Le complexe $\text{Am}(\text{Me-Btp})_3^{3+}$ a pu être mis en évidence par SLRT. L'évaluation d'un facteur d'affinité pour chacun des ligands polyazotés a fait apparaître la Me-Btp comme la molécule la plus sélective de Am(III) par rapport à Eu(III) en milieu alcoolique, y compris à forte acidité.

Bien qu'aucune relation claire n'ait pu être mise en évidence entre les constantes de protonation des ligands polyazotés envisagés et leurs constantes de complexation vis à vis des cations M^{3+} (où $\text{M} = \text{Ln}$ ou Am), des calculs de chimie quantique ont permis de corrélérer le caractère de dureté-mollesse des ligands avec la stabilité des complexes formés avec les lanthanides(III) dans le mélange MeOH/ H_2O (76/24 %vol.). En effet, moins un ligand polyazoté est mou, plus ses constantes de complexation avec Ln^{3+} sont fortes, ce qui confirme

le principe HSAB. Des études plus précises sur l'énergie des orbitales des différents ligands azotés et cations des séries *f* permettront sans doute de comprendre et d'expliquer l'affinité de chacune des molécules pour les actinides(III).

Les complexes organométalliques formés avec ces ligands polyazotés ne sont généralement pas suffisamment stables et lipophiles pour permettre leur extraction en milieu aliphatique. Un acide carboxylique leur est donc associé en phase organique pour exalter l'extraction. Deux systèmes de ce type ont été étudiés pour l'extraction des cations Eu^{3+} et Am^{3+} , et les mécanismes mis en jeu ont été comparés.

Les deux systèmes, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ et Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dilués dans le TPH, tous les deux synergiques, permettent la séparation Am(III)/Eu(III). La sélectivité obtenue est légèrement plus forte dans le cas du mélange TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ ($\text{FS} \approx 8$).

L'influence de différents paramètres sur l'extraction de Eu^{3+} et Am^{3+} a mis en évidence des mécanismes différents pour les deux systèmes. En effet, les cations sont extraits sous forme d'un seul complexe synergique dans le cas du système TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, alors que deux espèces organométalliques sont formées en phase organique par le système Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$.

Une étude en milieu dilué a permis de déterminer la stœchiométrie du complexe formé par le premier système : $\text{M}(\alpha\text{BrC}_{10})_3\text{TPTZ}(\text{H}_2\text{O})$, où le nombre de coordination du métal M (Eu^{3+} ou Am^{3+}) est de 10. Les complexes synergiques formés dans le cas du second système n'ont pas pu être déterminés de manière aussi définitive, en raison de la plus grande complexité des mécanismes mis en jeu. Cependant, les résultats obtenus ont permis de proposer les stœchiométries suivantes : $\text{M}(\alpha\text{BrC}_{10})_3\text{Tpy}$ et $\text{M}(\alpha\text{BrC}_{10})_2(\text{NO}_3)\text{Tpy}(\text{H}_2\text{O})$.

L'utilisation des extractants en conditions concentrées, plus proches de celles applicables dans un procédé industriel, a montré la difficulté de comparer les deux systèmes synergiques. Des interactions plus ou moins fortes en phase organique propres à chacun des systèmes (dimérisation de l'acide carboxylique et interactions entre l'acide carboxylique et le ligand azoté basique) ne peuvent être négligées et viennent s'ajouter au phénomène d'extraction. La comparaison de l'efficacité de deux mélanges synergiques n'est valable que dans les conditions de concentrations et d'acidité choisies.

La comparaison des études de complexation en milieu homogène et d'extraction synergique en milieu hétérogène a montré que la sélectivité de complexation d'un ligand polyazoté en milieu homogène ne pouvait pas être systématiquement corrélée à la sélectivité d'extraction Am(III)/Eu(III). Celle-ci dépend en effet de la "balance" entre les propriétés des deux composants du système synergique. L'acidité de l'échangeur cationique et la basicité du ligand neutre d'une part, la dureté de l'acide carboxylique et la mollesse du ligand azoté d'autre part, doivent être adaptées l'une à l'autre pour permettre l'extraction synergique la plus sélective de Am(III).

Ainsi, nous avons proposé un mécanisme d'extraction permettant d'expliquer l'absence de sélectivité Am(III)/Eu(III) observée au cours de l'extraction synergique des cations métalliques par le mélange d'un acide organique fort et d'un ligand polyazoté.

L'étude du nombre d'hydratation des complexes métal-ligand en phase aqueuse et des complexes synergiques en phase organique a montré la substitution des molécules d'eau présentes en première sphère de coordination de l'euporium(III) par le ligand azoté et par l'acide carboxylique.

Ces travaux ont montré la complémentarité de la spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps avec d'autres techniques spectroscopiques, couramment utilisées pour étudier la complexation ou l'extraction de cations métalliques. La SLRT, qui nous a notamment permis d'évaluer le nombre d'espèces d'euporium(III) en solution aqueuse ou organique, de déterminer le nombre d'hydratation de chacune d'elles et d'obtenir des informations sur leur symétrie, est apparue comme une technique prometteuse pour comprendre les différentes étapes mises en jeu au cours de l'extraction liquide-liquide, synergique ou non. De nombreuses études restent à réaliser de ce point de vue, en particulier des études sur l'extraction d'un actinide(III), Am³⁺ ou Cm³⁺.

Bibliographie

- (1) Durret, L. F.; Capus, G.; *Revue Générale Nucléaire* **1998**, *4*, 38-57.
- (2) Schapira, J. P. ; *Les déchets nucléaires - Un dossier scientifique*; Turley, R., Ed.; Les Editions de Physique, **1997**, 3-24.
- (3) Estève, B.; Conférence *GLOBAL'95 - Versailles* **1995**; 63-71.
- (4) Boullis, B. ; *Les déchets nucléaires - Un dossier scientifique*; Turley, R., Ed.; Les Editions de Physique, **1997**, 69-92.
- (5) Schulz, W. W.; Penneman, R. A. ; *The Chemistry and Physics of the Actinide Elements*; Katz, J. J., Seaborg, G. T., Morss, L. R., Eds.; Chapman et Hall; Vol. 2, 887-961.
- (6) Madic, C.; *L'Actualité Chimique, Août-Septembre* **1997**, 22-26.
- (7) Nash, K. L.; *Solv. Extr. and Ion Exch.* **1993**, *11*, 729-768.
- (8) Seaborg, G. T.; Hobart, D. E. ; *Frontiers In Nuclear Chemistry*; Sood, R., Pujari, Ed., **1996**, 69-94.
- (9) Edelstein, N. M.; *J. Alloys Comps* **1995**, *223*, 197-203.
- (10) Beitz, J. V. ; *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneider, K.A. ; Eyring, J.L. ; Choppin, G.R. ; Lander G.H., Ed.; Elsevier Science, **1994**; Vol. 18 (Lanthanides /Actinides : Chemistry), pp 159-195.
- (11) Hessler, J. P.; Carnall, W. T. ; *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*; Edelstein, N. M., Ed.; ACS Symposium Series, **1980**, pp 349-368.
- (12) Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R.; *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice*; Elsevier, **1989**.
- (13) Beitz, J. V.; *J. Alloys Comps.* **1994**, *207/208*, 41-50.
- (14) Moseley, P. T. ; *Lanthanides and Actinides*; Press, B.-U. P., Ed.; Butterworths, **1975**, 65-110.
- (15) Rizkalla, E. N.; Choppin, G. R. ; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneider, K.A. ; Eyring, J.L. ;Choppin, G.R. ; Lander, G.H., Ed.; Elsevier Science, **1994**; Vol. 18 - Lanthanides/Actinides : Chemistry, 529-558.
- (16) David, F. H.; Fourest, B.; *New J. Chem.* **1996**, *21*, 167-176.
- (17) Horrocks, W. d. W.; Sudnick, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334-340.
- (18) Stein, G.; Würzberg, E.; *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 208-213.
- (19) Choppin, G. R.; Peterman, D. R.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 283-299.

- (20) Marcus, Y.; *Ion Properties*; Marcel Dekker: New York, **1997**.
- (21) Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- (22) Pearson, R. G.; *Inorg. Chem.* **1987**, *27*, 734-740.
- (23) Pearson, R. G.; *Chemical Hardness*; Wiley-VCH: Weinheim, **1997**.
- (24) Koopmans, T.; *Physica* **1934**, *77*, 399.
- (25) Choppin, G. R.; Rizkalla, E. N. ; *Hanbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneider, K.A. ; Eyring, J.L. ; Choppin, G.R. ; Lander G.H., Ed.; Elsevier Science, **1994**; Vol. Volume 18 - Lanthanides/Actinides : Chemistry, 559-590.
- (26) Musikas, C. ; *Am and Cm Chemistry and Technology*; Edelstein, N. M., Navratil, J. D., Schulz, W. W., Eds., **1985**, 19-30.
- (27) Choppin, G. R.; *J. Alloys Compds* **1995**, *223*, 174-179.
- (28) Musikas, C.; *J. Less-Comm. Met.* **1986**, *122*, 107-123.
- (29) Vitorge, P.; *Complexation de lanthanides et d'actinides trivalents par la tripyridyl-triazine - Applications en extraction liquide-liquide*, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **1984**.
- (30) Le Marois, G.; *Complexes en solution de l'o-phénantroline 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**.
- (31) Martell, A. E.; Hancock, R. D.; *Metal complexes in aqueous solutions*; Plenum Press: New York, **1996**.
- (32) Smith, B. F.; Jarvinen, G. D.; Jones, M. M.; Hay, P. J.; *Solv. Extr. Ion Exch.* **1989**, *7*, 749-765.
- (33) Choppin, G. R. ; *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*; Edelstein, N. M., Ed.; ACS Symposium Series, **1980**, 174-181.
- (34) Silber, H. B.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 33-38.
- (35) Cuillardier, C.; *Complexes des actinides en solution*, Thèse de doctorat Université Paris VI, **1976**.
- (36) Constable, E. C.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 69-121.
- (37) Constable, E. C. ; *Progr. Org. Chem.*; Karlin, K. D., Ed.; John Wiley and Sons, **1994**; Vol. 42, 67-138.
- (38) Potts, K. T.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*.
- (39) Potts, K. T.; Gheysen Raiford, K. A.; Keshavarz-K, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2793-2807.

- (40) Potts, K. T.; Kershavarz-K., M.; Tham, F. S.; Abruna, H. D.; Arana, C. R.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4422-4435.
- (41) Potts, K. T.; Kershavarz-K, M.; Tham, F. S.; Abruna, H.D.; Arana, C. R.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4436-4449.
- (42) Potts, K. T.; Kershavarz-K, M.; Tham, F. S.; Abruna, H. D.; Arana, C. R.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4450-4456.
- (43) Fontenas, C.; *Synthèse totale de macromolécules polypyridiniques hélicoïdales*, Thèse de doctorat Université Paris XI Orsay, **1995**.
- (44) Chan, C. W.; Che, C. M.; Cheng, M. C.; Wang, Y.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4874-4878.
- (45) Nakamoto, K.; *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1420-1425.
- (46) Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Russell, M. L.; Liljenzin, J. O.; Skälberg, M.; Spjuth, L.; Madic, C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2973-2980.
- (47) Kepert, C. J.; Lu, W.; Skelton, B. W.; White, A. H.; *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 365-384.
- (48) Rao, C. N. R.; *Ultra-Violet and Visible Spectroscopy - Chemical Applications*; Butterworths: London, **1961**.
- (49) Sinha, S. P.; *Z. Naturforschg.* **1965**, *20*, 552-560.
- (50) Fink, D. W.; Ohnesorge, W. E.; *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 72-77.
- (51) Trémillon, B. ; *Electrochimie Analytique et Réactions en Solution*; Masson, Ed.: Paris, **1993**; Vol. 1, 139-185.
- (52) Cuninghame, J. G.; Scargill, P.; Willis, H. H.; *AERE C/M 215* **1954**.
- (53) Blake, C. A.; Coleman, C. F.; Brown, K. B.; Base, C. F.; White, J. C.; , 2nd U.N. *International Conference Peaceful Uses Atomic Energy*, Genève, **1958**; 289.
- (54) Siekierski, S.; Taube, M.; *Nukleonika* **1961**, *6*, 489-501.
- (55) Marcus, Y.; Kertes, A. S. ; *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*; Wiley-Interscience, **1969**, 815-858.
- (56) Healy, T. V. ; *Gmelin Handbuch*; Springer Verlag, Berlin, **1975**; Vol. 21-D2, 360.
- (57) Duyckaerts, G.; Desreux, J. F.; *International Solvent Extraction Conference*, Toronto **1977**, 73-86.
- (58) Ramakrishna, V. V.; Patil, S. K.; *Structure and Bonding* **1984**, *56*, 35-90.
- (59) Mathur, J. M.; *Solv. Extr. Ion Exch.* **1983**, *1*, 349-412.
- (60) Satake, S.; Tsukahara, S.; Suzuki, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1995**, *68*, 1929-1933.

- (61) Satake, S.; Tsukahara, S.; Suzuki, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1993**, *66*, 2552-2557.
- (62) Umetani, S.; Freiser, H.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3179-3181.
- (63) Sekine, T.; Dyrssen, D.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1481-1487.
- (64) Yonezawa, C.; Choppin, G. R.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1989**, *134*, 233-239.
- (65) Akiba, K.; Wada, M.; Kanno, T.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 1031-1034.
- (66) Bhatti, M. S.; Desreux, J. F.; Duyckaerts, G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 767-770.
- (67) Nakamura, S.; Imura, H.; Suzuki, N.; *Inorganica Chimica Acta* **1985**, *109*, 157-162.
- (68) Kandil, A. T.; Aly, H. F.; Raieh, M.; Choppin, G. R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 229-232.
- (69) Healy, T. V.; *U.K. Report - AERE - R 5941 - HARWELL* **1968**.
- (70) Kassierer, E. F.; Kertes, A. S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 778-780.
- (71) Hagström, I.; Spjuth, L.; Enarsson, A.; Liljenzin, J. O.; Skälberg, M.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Madic, C.; Cordier, P. Y.; Hill, C.; Francois, N.; *Solv. Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 221-242.
- (72) Smith, R. M.; Martell, A. E.; *Critical Stability Constants -Volume 6*; Plenum Press: New York, **1991**.
- (73) James, B. R.; Williams, R. J. P.; *J. Chem. Soc.* **1961**, 2007-2019.
- (74) Bullock, J. I.; Simpson, P. W. G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1981**, *77*, 1991-1997.
- (75) Awadallah, R. M.; Sherif, M. K.; El Desouky, T. I.; *J. Indian Chem. Soc.* **1984**, *61*, 403-405.
- (76) Piguet, C.; Williams, A. F.; *Helvetica Chimica Acta*, **1992**, *75*, 1697-1717.
- (77) Piguet, C.; Williams, A. F.; Bernardinelli, G.; Bünzli, J. C. G.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4139-4149.
- (78) Petoud, S.; Bünzli, J.-C. G.; Schenk, K. J.; Piguet, C.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1345-1353.
- (79) Trémillon, B.; *La Chimie en Solvants Non-Aqueux*; PUF, **1971**.
- (80) Mc Bryde, W. A. E.; *Critical evaluation of equilibrium constants in solution. Part A*; Pergamon Press, **1978**.
- (81) Dobbs, J. C.; Susetyo, W.; Knight, F. E.; Castles, M. A.; Carreira, L. A.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 483-488.
- (82) Kimura, T.; Kato, Y.; *J. of Alloys and Compounds* **1995**, *225*, 284-287.

- (83) Chapman, R. D.; Loda, R. T.; Riehl, J. P.; Schwartz, R. W.; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1652-1657.
- (84) Frost, G. H.; Hart, F. A.; Heath, C.; Hursthouse, M. B.; *Chem. Commun.* **1969**, 1421-1422.
- (85) *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, Floride, **1996**.
- (86) Borowiak-Resterna, A.; Szymanowski, J.; Voelkel, A.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *208*, 75-86.
- (87) Barton, D.; Ollis, W. D. ; *Comprehensive Organic Chemistry*; Sammes, P. G., Ed.; Pergamon Press: London; Vol. 6, pp 254.
- (88) Albert, A.; Goldrace, R. J.; Phillips, J.; *J. Chem. Soc.* **1948**, 2240.
- (89) Rived, F.; Roses, M.; Bosch, E.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *374*, 309-324.
- (90) Nomura, K.; Ozawa, M.; Tamaka, Y.; Baron, P.; Madic, C.; , Second NUCEF international symposium, Ibaraki, Japan **1998**; 285-292.
- (91) Flett, D. S.; Jaycock, M. J. ; *Ion Exchange and Solvent Extraction*; Marinsky, J. A., Marcus, Y., Eds.; Marcel Dekker, Inc., **1973**; Vol. 3, pp 1-50.
- (92) Charlot, G.; Trémillon, B.; *Les Réactions dans les Solvants et les Sels Fondus*: Gauthier-Villars eds, Paris.
- (93) Madic, C.; *Influence de l'addition d'acides carboxyliques sur l'extraction des actinides par le nitrate de trilaurylammonium*, Thèse de doctorat Université Paris VI, **1975**.
- (94) Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V. M.; Kankare, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 63-72.
- (95) Zeng, H. D.; Pan, K. Z.; Huaxue, J.; *J. Struct. Chem.* **1992**, *11*, 388.
- (96) Wu, L. P.; Munakata, M.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Suenaga, Y.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 183.
- (97) Ganapathy, S.; Chacko, V. P.; Bryant, R. G.; Etter, M. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3159.
- (98) Holz, R. C.; Thompson, L. C.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*.
- (99) Constable, E. C.; Chotalia, R.; Tocher, D. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 771-773.
- (100) Suzuki, N.; Satake, S.; Tsukahara, S.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1993**, *172*, 239-248.
- (101) Rais, J.; Tachimori, S.; *Sep. Sci. Tech.* **1994**, *29*, 1347-1365.
- (102) Hill, C.; communication personnelle.

-
- (103) Hill, C.; Madic, C.; Modolo, G.; , OCDE - NEA, Mol, Belgique, Novembre **1998**.
- (104) Ionova, G.; Ionov, S.; Rabbe, C.; Hill, C.; Madic, C.; Guillaumont, R.; Krupa, J. C.; à paraître **1999**.
- (105) Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F.; *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, 17, 23-32.
- (106) Cordier, P. Y.; *Séparation par extraction liquide-liquide des actinides(III) des lanthanides(III) par de nouvelles molécules : les picolinamides*, Thèse de doctorat Université Clermont-Ferrand II, **1996**.

Annexes

Annexe 1.

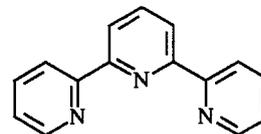
Sigles et abréviations

a	affinité électronique
A	absorbance
β_i^H	constante de protonation d'un ligand azoté ($\log\beta_i^H = \Sigma\log K_i^H$)
$\beta_i(M^{3+})$	constante de complexation d'un cation M^{3+} par un ligand azoté ($\log\beta_i(M^{3+}) = \Sigma\log K_i(M^{3+})$)
C	concentration molaire
D(L)	coefficient de distribution d'un ligand entre deux phases
$D_0(L)$	coefficient de distribution d'un ligand entre deux phases à pH neutre
$D(M^{3+})$	coefficient de distribution d'un cation M^{3+} entre deux phases
δ	déplacement chimique d'un atome
ε	coefficient d'absorption molaire
FS(Am/Eu)	facteur de séparation Am(III)/Eu(III)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
η	dureté d'un système chimique
i	potentiel d'ionisation
I	intensité de la fluorescence
K_{ex}	constante d'extraction
$K_{ex,S}$	constante d'extraction synergique par un système impliquant un synergiste S
K_i^H	constante de protonation d'un ligand azoté
$K_i(M^{3+})$	constante de complexation d'un cation M^{3+} par un ligand azoté
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
μ	potentiel chimique
$N(H_2O)$	nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination d'un cation
σ	mollesse d'un système chimique
t	temps
τ	temps de vie du niveau émetteur d'un cation métallique fluorescent
χ	électronégativité

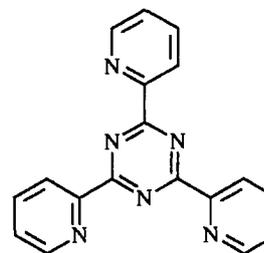
*Annexe 2.**Ligands, cations métalliques et solvants utilisés*

Ligands azotés

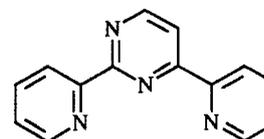
Tpy : 2,2':6',2"-terpyridine
 origine : produit commercial
 Aldrich
 pureté : 98 %
 M = 233,28 g/mol
 limites de solubilité : H₂O : 5.10⁻⁴ mol/L
 MeOH : 10⁻¹ mol/L
 TPH : 10⁻¹ mol/L



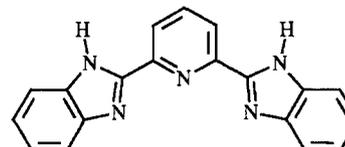
TPTZ : 2,4,6-tri-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine
 origine : produit commercial
 Aldrich
 pureté : 98 %
 M = 312,33 g/mol
 limites de solubilité : H₂O : 2.10⁻⁵ mol/L
 MeOH : 10⁻¹ mol/L
 TPH : 10⁻⁵ mol/L



Pyr₂Pym : 2,6-bis-(pyridin-2-yl)-pyrimidine
 origine : produit synthétisé à façon
 Université de Toulouse (LCC)
 pureté : 99,5 %
 M = 234,26 g/mol
 limites de solubilité : H₂O : < 10⁻³ mol/L
 MeOH : 8.10⁻¹ mol/L

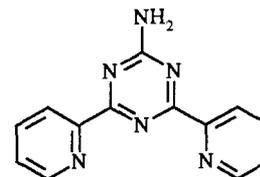


Bzimpy : 2,6-bis-(benzimidazol-2-yl)-pyridine
 origine : produit synthétisé à façon
 Panchim (Les Ullis)
 pureté : 99,5 %
 M = 309,33 g/mol
 limites de solubilité : H₂O : < 10⁻⁶ mol/L
 MeOH : > 10⁻³ mol/L

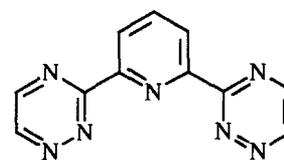


Ligands azotés

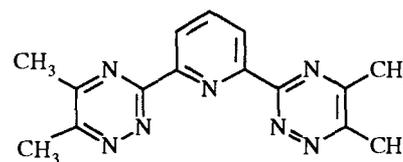
ADPTZ : 2,6-bis-(pyridin-2-yl)-4-amino-1,3,5-triazine
origine : produit synthétisé à façon
Université de Reading (Angleterre)
pureté : 99,5 %
M = 250,26 g/mol
limites de solubilité : H₂O : < 10⁻⁵ mol/L
MeOH : 10⁻³ mol/L



Btp : 2,6-bis-(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine
origine : produit synthétisé à façon
CEA Marcoule (LNE)
pureté : 99,5 %
M = 265,28 g/mol
limites de solubilité : H₂O : < 10⁻³ mol/L
MeOH : > 10⁻³ mol/L



Me-Btp : 2,6-bis-(5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine
origine : produit synthétisé à façon
CEA Marcoule (LNE)
pureté : 99,5 %
M = 293,33 g/mol
limites de solubilité : H₂O : 5.10⁻⁴ mol/L
MeOH : 10⁻¹ mol/L



Cations métalliques

↳ Spectrophotométrie UV-Visible

La : chlorure de lanthane(III) hexahydraté
origine : Aldrich
pureté : 99,9 %

Eu : chlorure d'euporium(III) hexahydraté
origine : Aldrich
pureté : 99,9 %
oxyde d'euporium d'euporium(III)
origine : Aldrich
pureté : 99,9 %

Lu : chlorure de lutécium hexahydraté
origine : Acros
pureté : 99,9 %

↳ Spectrométrie Laser Résolue dans le Temps

Eu : oxyde d'euporium d'euporium(III)
origine : PROLABO Rectapur
pureté : 99,9 %

Caractéristiques des radioéléments

Radioélément	Période (années)	Activité spécifique (Bq/g)	Emission	Energies d'émission utilisées pour déterminer l'activité (keV)
¹⁵² Europium	13,53 ± 0,03	6,54516.10 ¹²	e ⁻ , β ⁻ , γ	γ : 121,78 keV
²⁴¹ Américium	432,7 ± 0,5	1,26960.10 ¹¹	α, X, γ	γ : 59,54 keV α : 5 485,6 keV

Données tirées du recueil « Radionucléides », publié par LMRI – DAMRI - CEA

* Calcul de l'activité spécifique d'un radioélément

$$A_s = \frac{\ln 2}{T} \cdot \frac{N}{M}$$

(Bq/g)

où T est la période radioactive (s),

N est le nombre d'Avogadro (6,02.10²³),

M est la masse molaire (g/mol).

* Origine et conditionnement des radioéléments utilisés

➔ *Expériences d'extraction liquide-liquide*

Des solutions étalon d'europium et d'américium provenant du Département des Applications et de la Métrologie des Rayonnements Ionisants (Laboratoire de Métrologie des Rayonnements Ionisants) du CEA Saclay ont été utilisées. Leurs caractéristiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Radioélément	Activité	Milieu
¹⁵² Europium	923 kBq/g	10 µg/g de EuCl ₃ dans HCl 1 mol/L
²⁴¹ Américium	42,3 kBq/g	10 µg/g de EuCl ₃ dans HNO ₃ 1 mol/L

Ces étalons ont été dilués 5 à 10 fois dans HNO₃ 0,5 mol/L, ce qui constitue nos solutions mères.

➔ *Expériences de complexation*

L'oxyde d'américium AmO₂ a été utilisé. Il s'agit d'une poudre de couleur brun foncé-noir, provenant du Service des Procédés de Haute Activité du CEA à Marcoule. Son isotopie a été vérifiée par Spectrométrie de Masse Thermo-Ionisée (99,96% ²⁴¹Am).

Solvants et extractants

Acide chlorhydrique : HCl R.P. Normapur, PROLABO
36 % - 36,46 g/mol – densité 1,19

Acide nitrique : HNO₃ R.P. Normapur, PROLABO
68 % - 63,01 g/mol – densité 1,4

Acide perchlorique : HClO₄ R.P. Normapur, PROLABO
70 % - 100,46 g/mol – densité 1,67

Eau lourde : D₂O ALDRICH
99,9 % at.

Méthanol : MeOH gradient grade, Lichrosolv, MERCK
pour chromatographie en phase liquide

TétraPropylène Hydrogéné : TPH, PROCHROM (Champigneulle)

Dodécane : C₁₂H₂₆, ALDRICH
99 %

Acide 2-bromodécanoïque : H α BrC₁₀, FLUKA
~ 98 %

Annexe 3.

Appareillages utilisés

pH-mètres et titroprocesseurs:

La mesure de l'acidité des phases aqueuses a été effectuée par pH-métrie ou par dosage selon la gamme considérée. Les appareillages utilisés en boîte à gants et sur paillasse sont décrits ci-dessous.

inactif : ORION PerpHect logR meter modèle 350
METROHM 682 Titroprocessor

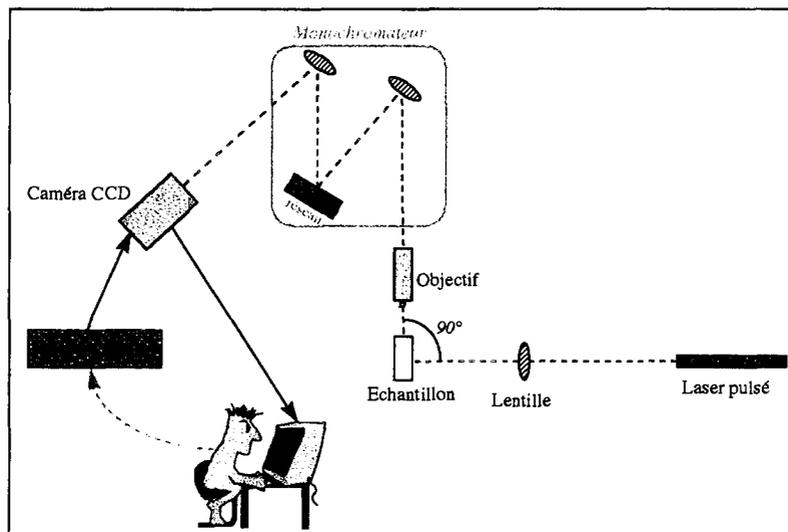
actif : METROHM 751 GPD Titrino

électrodes de verre combinées Ag/AgCl METROHM
tampons de calibration dans l'eau pH = 4 ,7
dosages par NaOH 0,1 mol/L et 1 mol/L (0,4 %) PROLABO Titrinorm

Spectrofluorimètre laser résolu dans le temps :

L'appareillage de SLRT utilisé se trouve sur paillasse à l'IPN d'Orsay, au sein du Groupe de Radiochimie. Il est décrit ci-dessous.

Un laser pulsé Nd:YAG (CONTINUUM) envoie un faisceau laser à une longueur d'onde déterminée (1060 nm, 532 nm, 355 nm ou 266 nm). Ce faisceau après focalisation par une lentille atteint l'échantillon à étudier, qui se trouve dans une cellule en quartz à 4 faces HELLMA de trajet optique 1 cm. La fluorescence qui en résulte est récoltée à 90° par un objectif, puis traitée par un monochromateur Spex 270M (JOBIN YVON), constitué de deux miroirs et d'un réseau qui permet de sélectionner la plage de longueur d'onde. La fluorescence est alors détectée par une caméra CCD (PRINCESTON Instruments). Le générateur d'impulsions, PG 200 (PRINCESTON Instruments), contrôle l'ouverture et la fermeture de la caméra CCD. Il détermine le délai à partir duquel la mesure est réalisée et le temps d'acquisition. C'est cet appareil qui permet une mesure résolue dans le temps. Les informations sont ensuite traitées à l'aide du logiciel WINSPEC (PRINCESTON Instruments).



Spectrophotomètres d'absorption UV-visible :

Deux spectrophotomètres UV-visible-proche infrarouge à double faisceau ont été utilisées pour enregistrer les spectres d'absorption des différentes espèces, l'un sur paillasse et l'autre en boîte à gants. Les solutions à analyser sont placées dans des cellules en quartz à 2 faces QS HELLMA, de trajet optique 1 mm, 5 mm ou 1 cm.

inactif : VARIAN Cary 5E avec porte-cellules thermostatées
logiciel de traitement des données : OS/2

actif : SHIMADZU 3 100 couplé directement à une boîte à gants (sans fibres optiques)
avec porte-cellules thermostatées
logiciel de traitement des données : UV-PC

Spectromètre gamma :

Le spectromètre gamma utilisé pour déterminer les coefficients de distribution des radioéléments ^{152}Eu et ^{241}Am , est un spectromètre de la marque EURISYS MESURES. Il est constitué d'un détecteur au germanium pur, coaxial, de type P à contact implanté. Son efficacité relative est supérieure à 20 %.

Une calibration en énergie est réalisée grâce à une solution étalon multiélémentaire, mélange de 10 radioéléments, provenant du DAMRI, qui permet de couvrir la gamme 50 à 1 400 keV. Une calibration en efficacité est réalisée à partir d'une source étalon DAMRI, diluée et conditionnée dans une géométrie comparable à celle que nous avons utilisée pour déterminer l'activité de nos solutions.

Spectromètre alpha :

Le spectromètre alpha (EURISYS MESURES) utilisé pour déterminer l'activité des solutions d' ^{241}Am est constitué d'un détecteur au silicium implanté passivé.

L'étalonnage est réalisé grâce à plusieurs sources étalons alpha, provenant de DAMRI. Ce sont des dépôts sur des disques élémentaires.

Spectrophotomètre d'absorption IRTF :

Le spectrophotomètre utilisé pour étudier les interactions en phase organique est un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier de la marque NICOLET, modèle 5 SX. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel OMNIC.

Spectromètre RMN :

Les spectres RMN ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre VARIAN VXR- S 300.

Annexe 4.

Modes opératoires

Etudes de la protonation et de la complexation par spectrophotométrie UV-visible

① Détermination des constantes de protonation et des constantes de complexation de Ln^{3+} sur paillasse

↳ Préparation des solutions ligand azoté + H^+ ou Ln^{3+} dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$:

On prépare une solution de ligand azoté de concentration C_L dans MeOH, différentes solutions de HCl dans H_2O de concentrations comprises entre 10^{-5} mol/L et 8 mol/L, et différentes solutions de Ln^{3+} dans H_2O de concentrations comprises entre 10^{-5} mol/L et 10^{-1} mol/L, par dissolution de $\text{LnCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$.

Dans une fiole de 2 ml, on mélange 1 mL de solution de ligand azoté dans MeOH, un volume V_C de solution de HCl ou de Ln^{3+} dans H_2O , un volume V_{eau} . On complète à 2 mL avec MeOH en agitant efficacement (contraction volumique des mélanges MeOH/ H_2O).

Le tableau ci dessous indique les valeurs de C_L , V_L et V_{eau} pour chacun des MeOH/ H_2O considérés au cours de nos études.

Milieu MeOH/ H_2O	Concentration de ligand C_L (mol/L)	Volume de H^+ ou Ln^{3+} V_C (μL)	Volume de H_2O V_{eau} (μL)
6/94 %vol.	10^{-2}	< 1 900	$V_L - 1\ 900$
15/85 %vol.	$4 \cdot 10^{-3}$	< 1 750	$V_L - 1\ 750$
31/69 %vol.	$2 \cdot 10^{-3}$	< 1 500	$V_L - 1\ 500$
55/45 %vol.	10^{-3}	< 500	$V_L - 1\ 000$
66/34 %vol.	10^{-3}	< 500	$V_L - 750$
76/24 %vol.	10^{-3}	< 500	$V_L - 500$

↳ Préparation des solutions ligand azoté + H^+ ou Ln^{3+} dans H_2O :

On prépare une solution saturée de ligand azoté dans H_2O , on centrifuge et on récupère le surnageant. La concentration de cette solution est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée dans HCl 1 mol/L (cf. Annexe 11)

Dans une fiole de 2 mL, on mélange 1 mL de solution de ligand azoté dans H_2O , un certain volume de solution de HCl ou de Ln^{3+} dans H_2O . On complète à 2 mL avec H_2O .

↳ Spectre UV-visible des solutions ligand azoté + H^+ ou Ln^{3+} dans H_2O ou $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$:

On utilise des cellules en quartz de type QS de trajet optique 1 cm, 5mm ou 1 mm, thermostatées à 25°C. La cellule de mesure contient une des solutions ligand azoté + H^+ ou

Ln^{3+} dans H_2O ou $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, la cellule de référence contient uniquement le solvant (H_2O ou $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$).

Les spectres d'absorption sont enregistrés sur une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 400 nm (500 nm pour Btp et Me-Btp), avec un pas de 0,5 nm. La largeur de la bande spectrale est fixée à 1 nm.

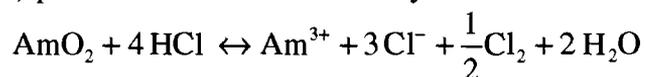
↳ Mesure du pH des solutions ligand azoté + H^+ ou Ln^{3+} dans H_2O ou $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$:

Après avoir enregistré le spectre d'absorption des solutions, on mesure leur pH sous agitation avec une électrode de verre combinée, calibrée avec des tampons pH dans l'eau (pH 7, 4 et 2).

② Détermination des constantes de complexation de Am^{3+} en boîte à gants

↳ Préparation de la solution de Am(III) en milieu chlorure dans H_2O :

Dans un flacon en verre de 10 mL, on pèse une masse connue m d'oxyde d'américium AmO_2 , comprise entre 10 et 20 mg. On ajoute goutte à goutte une quantité d'acide chlorhydrique légèrement supérieure à la quantité stœchiométrique (qui correspond à 4 fois le nombre de moles d'Am) pour dissoudre la masse d'oxyde. La réaction est la suivante :



Puis, sous agitation, on ajoute goutte à goutte le long des parois environ 2 mL de H_2O . La solution est alors de couleur brun très foncé. Le flacon étant fermé par un bouchon vissé, on laisse agiter pendant au moins 24 heures pour dissoudre complètement l'américium.

Lorsque tout l'oxyde est dissous, la solution obtenue possède une couleur jaune-rosé très clair. On ajoute, toujours sous agitation et au goutte à goutte, un volume d'eau tel que la concentration finale d'Am(III) soit comprise entre 10^{-3} mol/L et 10^{-2} mol/L.

Le pH de cette solution est vérifié avec une bande de papier pH et ajusté à une valeur comprise entre 4 et 5 par ajout goutte à goutte de Me_4NOH . Le pH ne doit pas être trop élevé pour ne pas provoquer d'hydrolyse de l'américium (précipité blanc floconneux).

La concentration de cette solution est déterminée par comptage alpha, après une dilution 10 000 dans HNO_3 0,5 mol/L et par dépôt de 10 μL sur un disque en inox.

↳ Préparation des solutions Am^{3+} + ligand azoté dans $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (76/24 %vol.) :

On prépare différentes solutions de ligand azoté dans MeOH dont les concentrations sont comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L et 10^{-1} mol/L (0,8 mol/L pour Pyr_2Pym).

Dans une fiole de 2 ml, on mélange 500 μL de la solution de Am(III) dans H_2O avec un volume V de solution de ligand azoté dans MeOH, tel que $V \leq 1,5$ mL. On complète à 2 mL avec MeOH en agitant efficacement (contraction volumique des mélanges $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$).

↳ **Spectre UV-visible des solutions Am^{3+} + ligand azoté dans MeOH/H₂O (76/24 % vol.) :**

On utilise des cellules en quartz de type QS de 1 cm de trajet optique, de faible volume (1 mL). La cellule de mesure contient une des solutions Am^{3+} + ligand azoté dans MeOH/H₂O, la cellule de référence contient la même solution mais sans Am(III), c'est-à-dire ligand azoté dans MeOH/H₂O.

Les spectres d'absorption sont enregistrés sur une gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 600 nm, avec un pas de 0,1 nm. La largeur de la bande spectrale est fixée à 1 nm.

↳ **Mesure du pH des solutions Am^{3+} + ligand azoté dans MeOH/H₂O (76/24 % vol.) :**

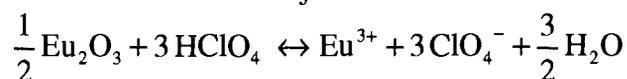
Après avoir enregistré le spectre d'absorption des solutions, on mesure leur pH sous agitation avec une électrode de verre combinée, calibrée avec des tampons pH dans l'eau (pH 6,87 et 4,01).

Etudes de la complexation par spectrofluorimétrie laser résolue dans le temps

① Courbe d'étalonnage du temps de vie de Eu^{3+} en milieu perchlorate dans $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ par SLRT

↳ Préparation d'une solution de Eu^{3+} dans D_2O en milieu perchlorate

On pèse avec précision environ 15 mg de Eu_2O_3 et on ajoute 500 μL de HClO_4 1 mol/L dans H_2O . On passe le tout quelques minutes dans un bac à ultra-sons et on obtient une solution limpide incolore. La réaction mise en jeu est la suivante :



La solution est transférée dans un tube de Schlenck fermé avec un bouchon en caoutchouc. Le tube est placé sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) et chauffé avec un bain-marie jusqu'à environ 80°C . L'eau et l'acide perchlorique en excès sont ainsi lentement évaporés à sec sur une période d'une demi-heure. Le solide blanc ainsi obtenu est repris dans 1 mL de D_2O . On évapore une nouvelle fois à sec sous vide et en chauffant. Cette opération est répétée une seconde fois. On obtient alors un solide blanc. Les perchlorates pouvant être explosifs à sec, on ne réalise cette évaporation que sur de faibles quantités.

Ce précipité est dissous dans 1 mL de D_2O et transféré dans un flacon de 4 mL. Le tube de Schlenck est rincé avec 1 mL de D_2O , afin de récupérer la totalité du sel d'euporium séché. On dispose alors d'une solution de $\text{Eu}^{3+} \sim 4 \cdot 10^{-2}$ mol/L dans D_2O en milieu perchlorate.

Les solutions de D_2O sont mises en contact avec l'air ambiant le moins longtemps possible, afin de réduire au minimum l'échange proton-deutérium, et garder le pourcentage de H_2O le plus faible possible dans D_2O .

↳ Préparation des solutions de Eu^{3+} dans $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en milieu perchlorate

Dans une fiole de 2 mL, on mélange 500 μL de la solution $\text{Eu}^{3+} \sim 4 \cdot 10^{-2}$ mol/L dans D_2O en milieu perchlorate, un volume V_{eau} de H_2O et on complète à 2 mL avec D_2O . On obtient ainsi des solutions de $\text{Eu}^{3+} \sim 10^{-2}$ mol/L dans $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ en milieu perchlorate. Le tableau ci-dessous indique le volume V_{eau} à ajouter pour chacun des mélanges $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$.

	Volume de H_2O V_{eau} (μL)
D_2O	0
$\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ (75/25% vol.)	1 500
$\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ (50/50% vol.)	1 000
$\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ (25/75% vol.)	500

Une solution $\text{Eu}^{3+} \sim 10^{-2}$ mol/L dans H_2O en milieu perchlorate est préparée par dissolution de Eu_2O_3 dans HClO_4 .

② Influence du % de MeOH dans MeOH/H₂O sur le temps de vie de Eu³⁺ par SLRT

↳ Préparation d'une solution de Eu³⁺ dans MeOH en milieu perchlorate

Le mode opératoire utilisé est le même que pour la préparation de Eu^{3+} dans D_2O en milieu perchlorate, à savoir l'évaporation à sec d'une solution de Eu_2O_3 dans HClO_4 . La seule différence est que le précipité blanc obtenu est repris dans MeOH. On obtient ainsi une solution de $\text{Eu}^{3+} \sim 4 \cdot 10^{-2}$ mol/L dans MeOH en milieu perchlorate.

Cette solution est diluée 4 fois dans MeOH pour obtenir $\text{Eu}^{3+} \sim 10^{-2}$ mol/L dans MeOH en milieu perchlorate.

↳ Préparation des solutions de Eu³⁺ dans MeOH/H₂O en milieu perchlorate

Une solution $\text{Eu}^{3+} \sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L dans H_2O en milieu perchlorate est préparée par dissolution de Eu_2O_3 dans HClO_4 .

Dans une fiole de 2 mL, on mélange 400 μL de la solution $\text{Eu}^{3+} \sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L dans H_2O en milieu perchlorate, un volume V_{eau} de H_2O et on complète à 2 mL avec MeOH. On obtient ainsi des solutions de $\text{Eu}^{3+} \sim 10^{-2}$ mol/L dans MeOH / H_2O en milieu perchlorate. Le tableau ci-dessous indique le volume V_{eau} à ajouter pour chacun des mélanges MeOH / H_2O .

	Volume de H ₂ O V_{eau} (μL)
MeOH / H ₂ O (80/20% vol.)	0
MeOH / H ₂ O (65/35% vol.)	350
MeOH / H ₂ O (50/50% vol.)	700
MeOH / H ₂ O (40/60% vol.)	900
MeOH / H ₂ O (25/75% vol.)	1 200
MeOH / H ₂ O (10/90% vol.)	1 500

Extractions liquide-liquide

① Extraction liquide-liquide de Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L à partir d'un milieu perchlorate sur pailleasse

↳ Préparation de la phase aqueuse

Dans une fiole de 50 mL, on pèse 4,4 mg de Eu_2O_3 . On ajoute 37,5 μL de HClO_4 1 mol/L et environ 40 mL de H_2O . La fiole est placée quelques minutes dans un bac à ultras-sons, ce qui permet de dissoudre efficacement l'oxyde d'euporium. Lorsque tout est dissous, on complète au trait de jauge avec de H_2O . La solution obtenue est incolore et contient Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L dans H_2O en milieu perchlorate.

↳ Extraction liquide-liquide en inactif

Dans un tube conique (NALGE NUNC) de 15 mL à bouchon vissé, on contacte :

- 2 mL de phase aqueuse, contenant Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L dans H_2O en milieu perchlorate,
- 2 mL de phase aqueuse, constituée des extractants dilués dans le TPH.

On agite pendant 30 min sur un agitateur IKA de type Vibrax VXR, on centrifuge les solutions pendant 5 min à 4 000 tour/min dans une centrifugeuse HERMLE modèle Z320. On récupère la phase aqueuse supérieure, on sépare l'interface, puis on récupère la phase organique.

② Extraction liquide-liquide de Eu^{3+} et Am^{3+} en traces en BAG

↳ Préparation des phases aqueuses

Les phases aqueuses sont préparées à partir des solutions mères de ^{152}Eu et de ^{241}Am par dilution dans l'eau et ajustement du pH avec des solutions de HNO_3 et Me_4NOH plus ou moins diluées. Les volumes de ^{152}Eu et de ^{241}Am introduits sont calculés pour obtenir une activité d'environ 10 000 kBq/L pour chacun des deux radionucléides. Ceci conduit aux quantités suivantes :

pour 25 mL, on prélève 27 μL de ^{152}Eu dans HNO_3 1 mol/L
et 162 μL de ^{241}Am dans HNO_3 0,4 mol/L.

Les concentrations des radionucléides dans la phase aqueuse initiale sont ainsi de l'ordre de 10^{-8} mol/L pour Eu et 3.10^{-7} mol/L pour Am.

↳ Extraction liquide-liquide en actif

Dans un microtube EPPENDORF de 2 mL, on contacte :

- 700 μL de phase aqueuse contenant les radioéléments ^{152}Eu et ^{241}Am en traces,
- 700 μL de phase organique constituée des extractants dilués dans le TPH.

On agite pendant 30 min dans un agitateur IKA de type Vibrax VXR, muni d'un porte-tubes thermostaté à 22°C, puis on centrifuge les solutions pendant 5 min à 10 000 tour/min dans une centrifugeuse DENVER Instrument modèle Force 7. On sépare la phase aqueuse, l'interface puis la phase organique.

Les différents échantillons sont alors transférés sous sorbonne. On prélève 500 µL de chacune des phases, qu'on conditionne dans un double flaconnage approprié au comptage gamma, à savoir un tube de 2 mL à bouchon vissé avec joint téflon (NALGENE) dans tube de 5 mL à bouchon vissé (NALGENE).

↳ Détermination des coefficients de distribution par spectrométrie gamma

L'activité de chacune des phases est mesurée deux fois, le temps de comptage variant de 5 min pour les échantillons les plus concentrés (> 5 000 kBq/L), à 10 heures pour les échantillons contenant l'activité la plus faible (< 50 kBq/L). Le nombre de coups est déterminé par intégration sur un intervalle de ± 2 keV autour de l'énergie d'émission de chaque radionucléide. Un bilan de l'activité des deux phases est réalisé après comptage et comparé à l'activité initiale.

L'acidité des solutions aqueuses à l'équilibre est déterminée par mesure du pH avec une électrode de verre ou par titrage par NaOH 0,1 mol/L.

Annexe 5.

*Etude par RMN ^{15}N de la protonation de la
terpyridine*

Le pyrrole est un solvant qui solubilise la Tpy et les complexes $\text{Tpy}(\text{HNO}_3)_n$. En revanche HNO_3 n'est pas miscible à ce solvant. Les complexes $\text{Tpy}(\text{HNO}_3)_n$ ne sont donc pas dissociés dans le pyrrole.

↳ Préparation de la Tpy diprotonée dans le pyrrole

Dans un tube à essais contenant de l'éthanol, on ajoute, à une quantité donnée de Tpy, deux fois la quantité stœchiométrique de HNO_3 .

La solution précipite. On centrifuge et on récupère le précipité. On lave plusieurs fois à l'éthanol, puis on sèche le précipité.

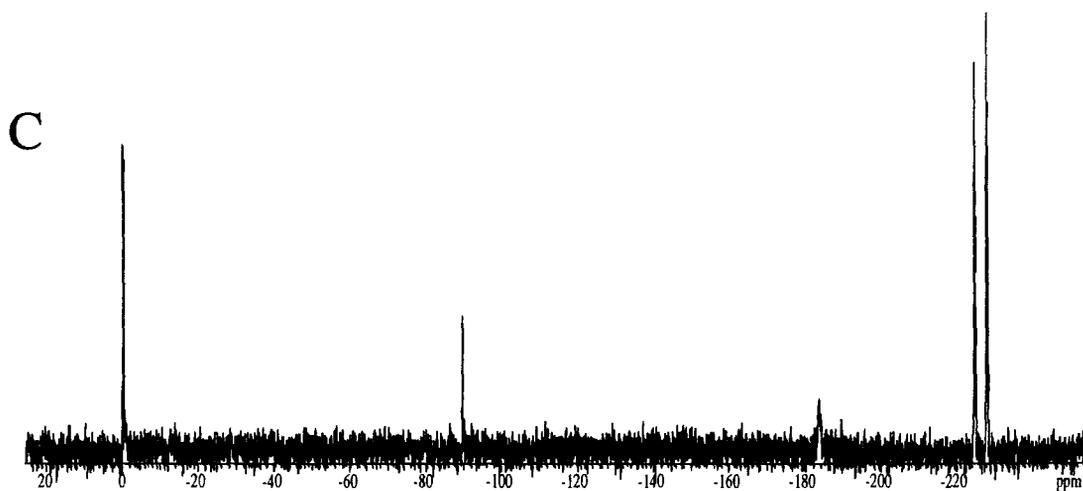
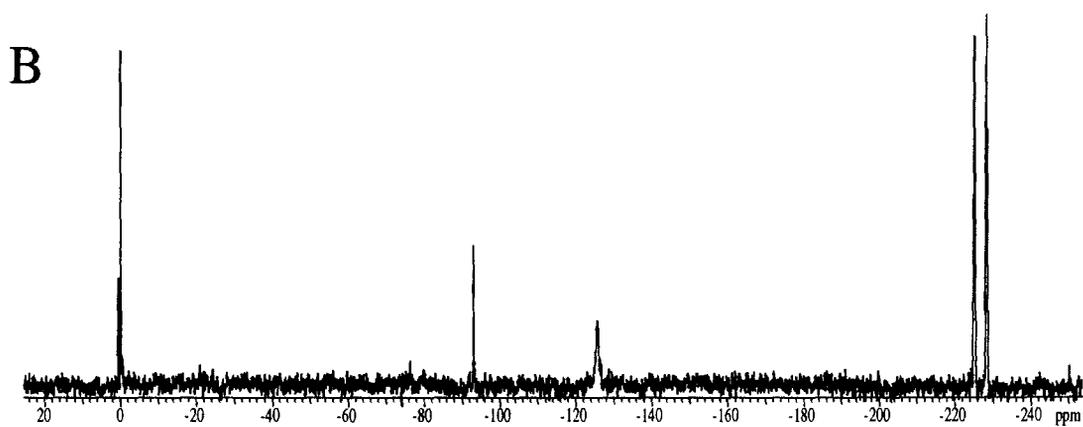
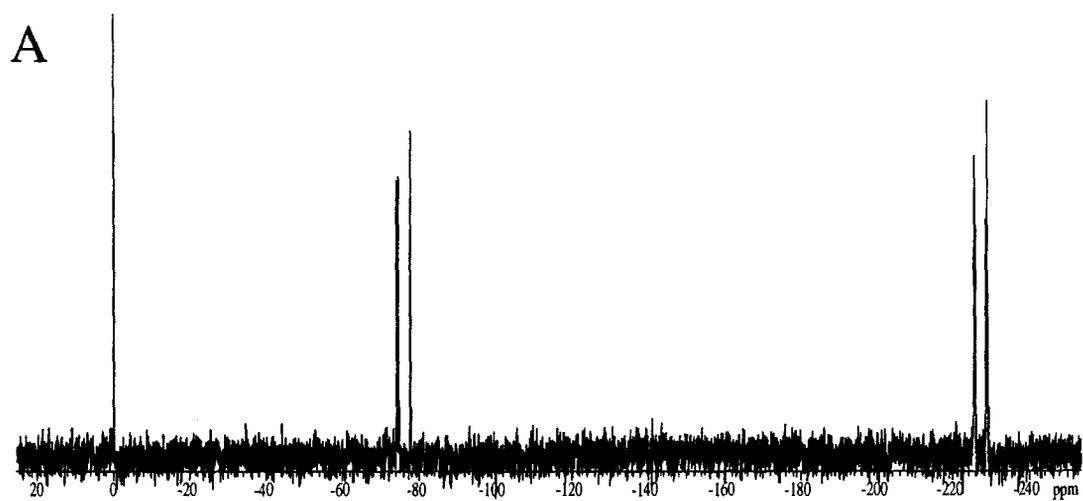
On solubilise le précipité sec dans le pyrrole.

↳ Préparation de la Tpy monoprotée dans le pyrrole

On reprend la solution précédente de Tpy diprotonée dans le pyrrole. On y ajoute une quantité de Tpy afin d'obtenir un rapport de concentration Tpy / HNO_3 1/1.

↳ Spectres RMN ^{15}N

Les spectres RMN ^{15}N de la terpyridine solubilisée dans le pyrrole et des deux solutions précédentes sont enregistrés avec un lock D_2O , une référence externe KNO_3 , à 25°C .



Spectre RMN ^{15}N de :

A : solution de Tpy dans le pyrrole

B : solution de Tpy(HNO_3) 1 mol/L dans le pyrrole

C : solution de Tpy(HNO_3)₂ 1 mol/L dans le pyrrole

Annexe 6.

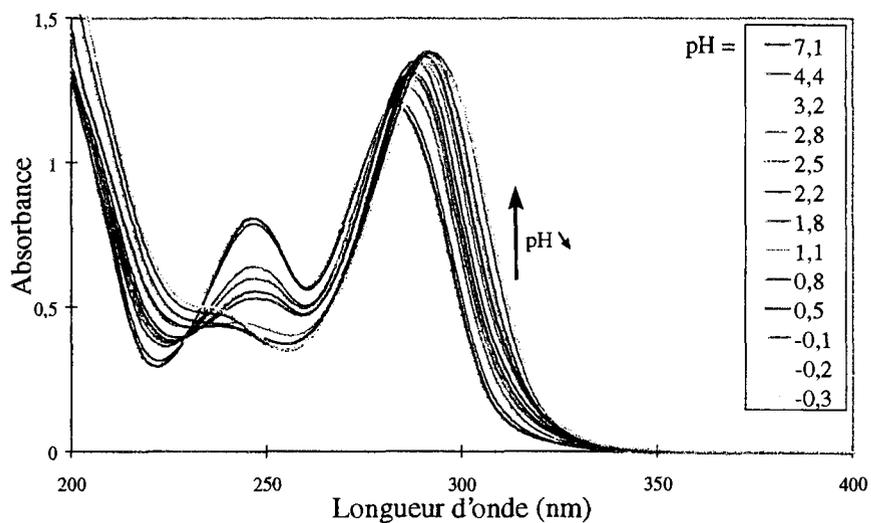
*Variation des spectres d'absorption des ligands
polyazotés en fonction du pH*

Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

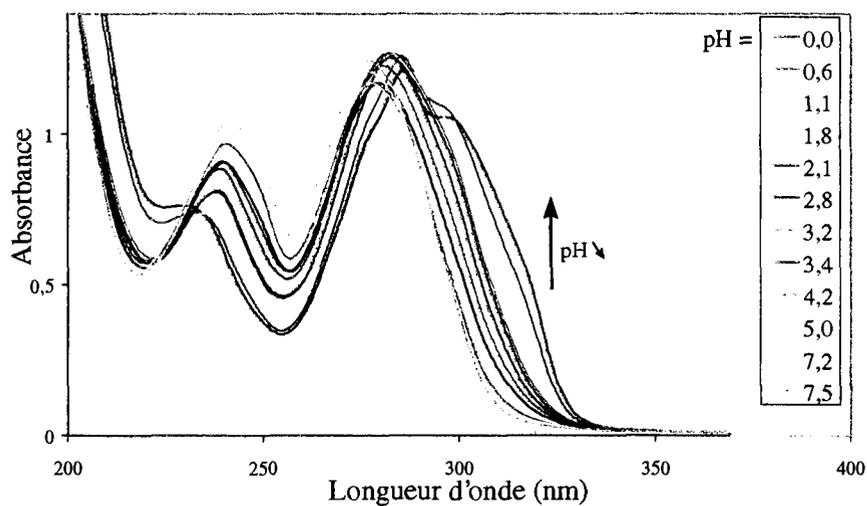
cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

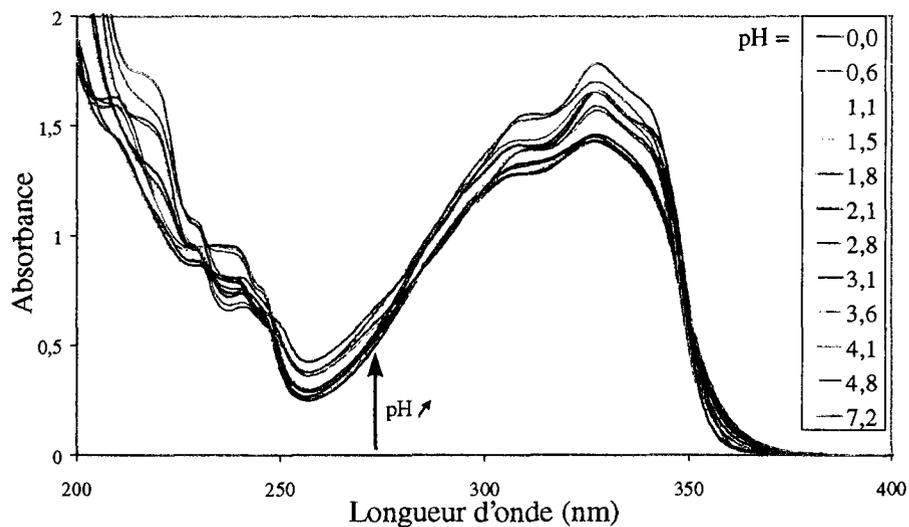
TPTZ
($3 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



Pyr₂Pym
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



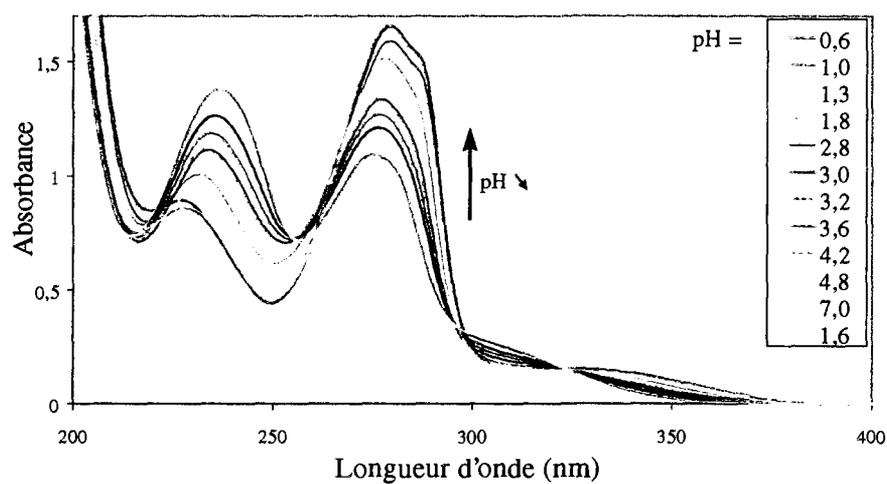
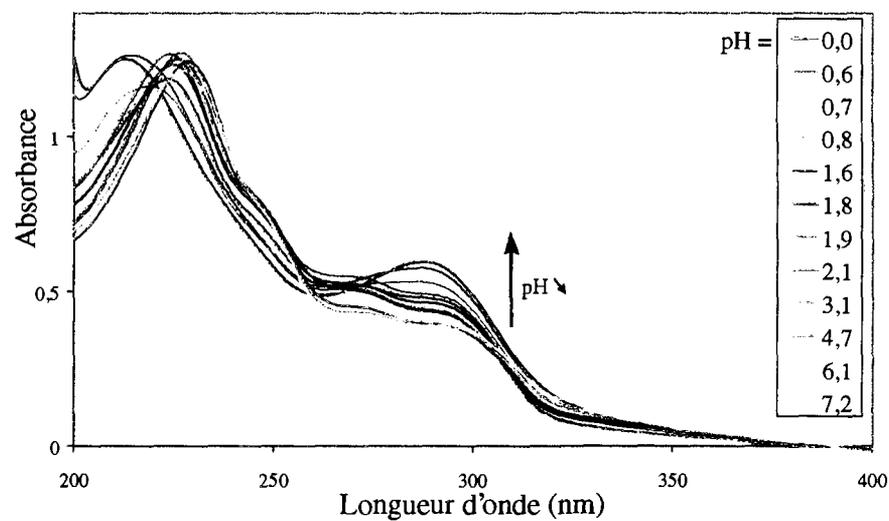
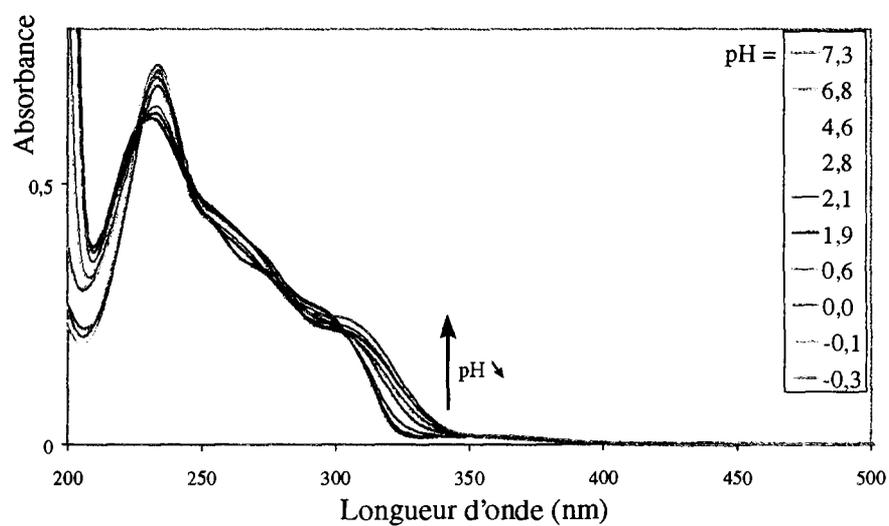
Bzimpy
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

ADPTZ
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)Btp
($6 \cdot 10^{-4}$ mol/L)Me-Btp
($2,7 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

Annexe 7

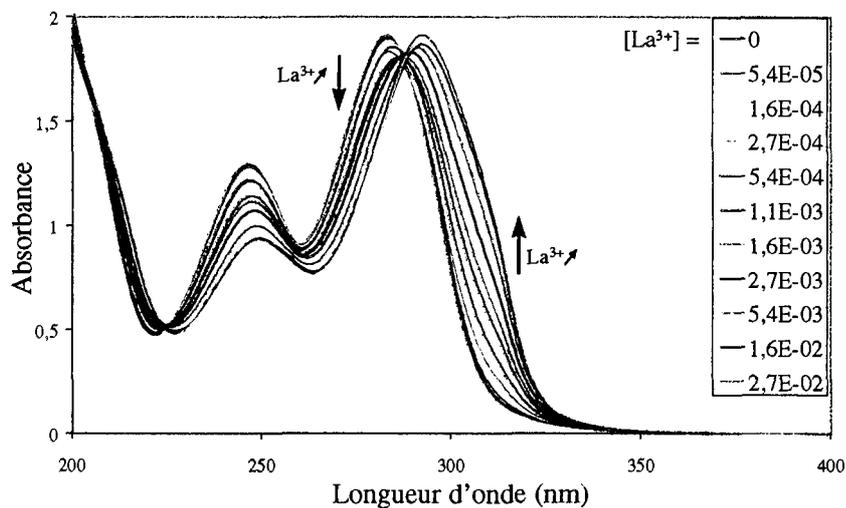
*Variation des spectres d'absorption des ligands
en fonction de la concentration de La^{3+}*

Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

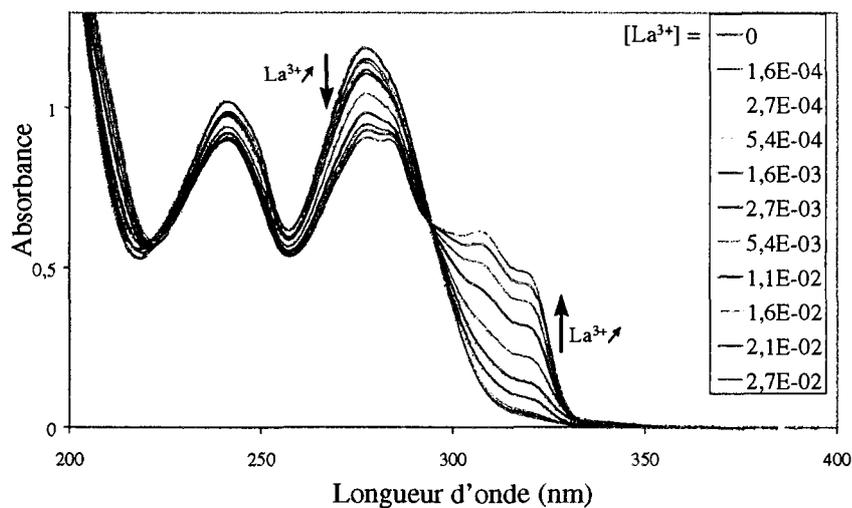
cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

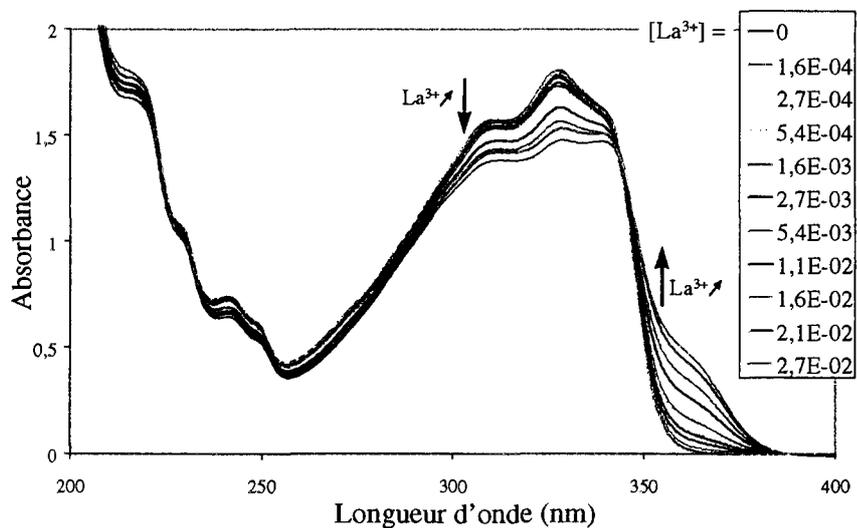
TPTZ
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



Pyr₂Pym
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



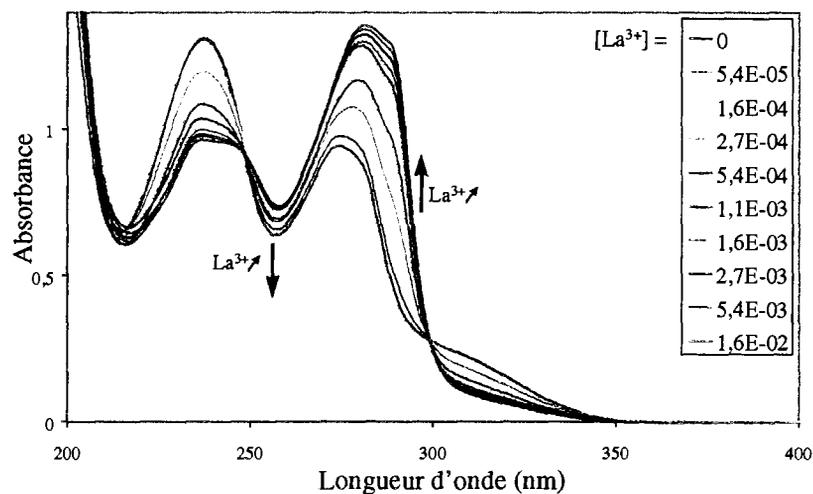
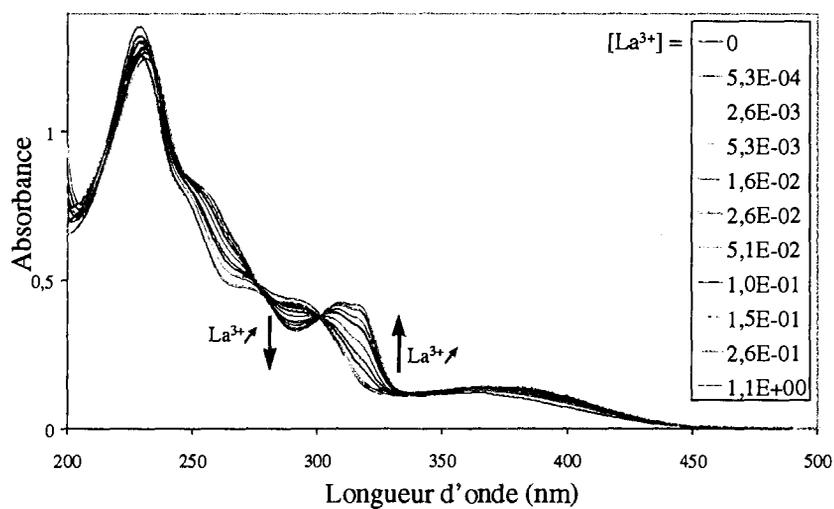
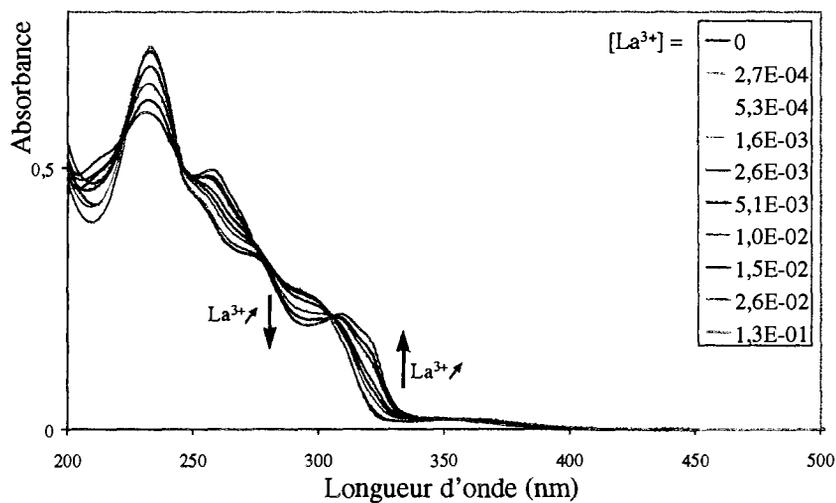
Bzimpy
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

ADPTZ
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)Btp
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)Me-Btp
($2,7 \cdot 10^{-4}$ mol/L)

Annexe 8.

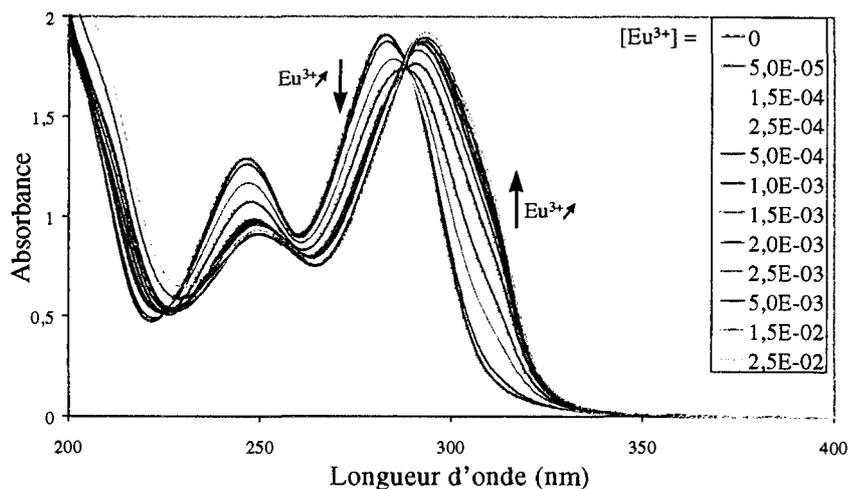
*Variation des spectres d'absorption des ligands
en fonction de la concentration de Eu^{3+}*

Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

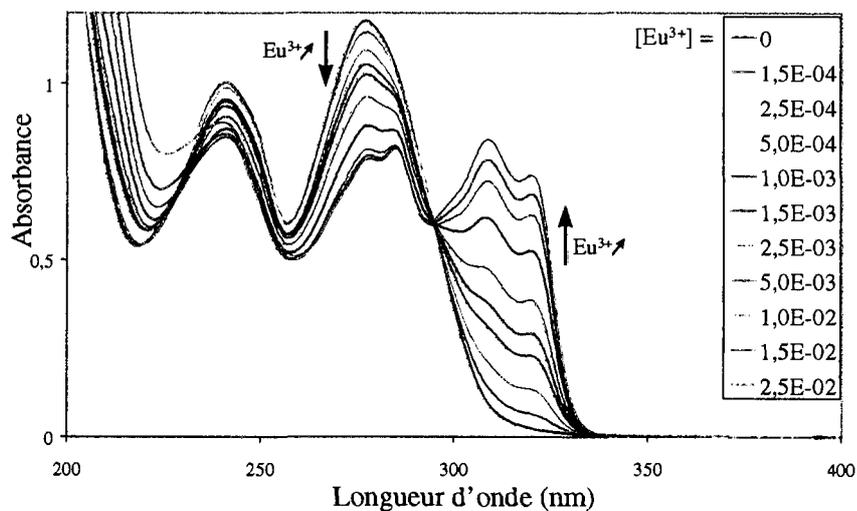
cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

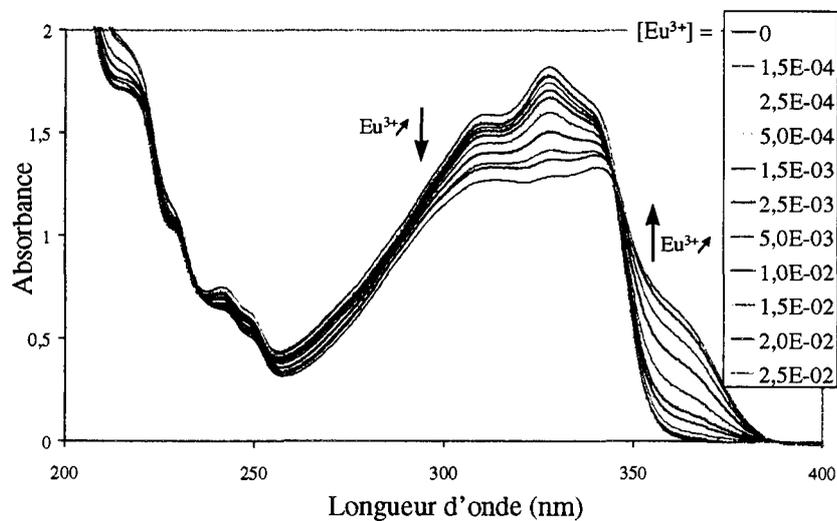
TPTZ
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



Pyr₂Pym
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



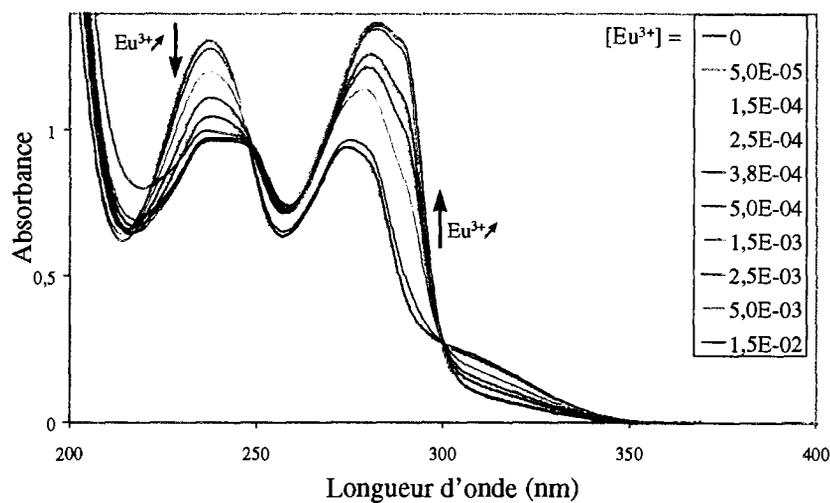
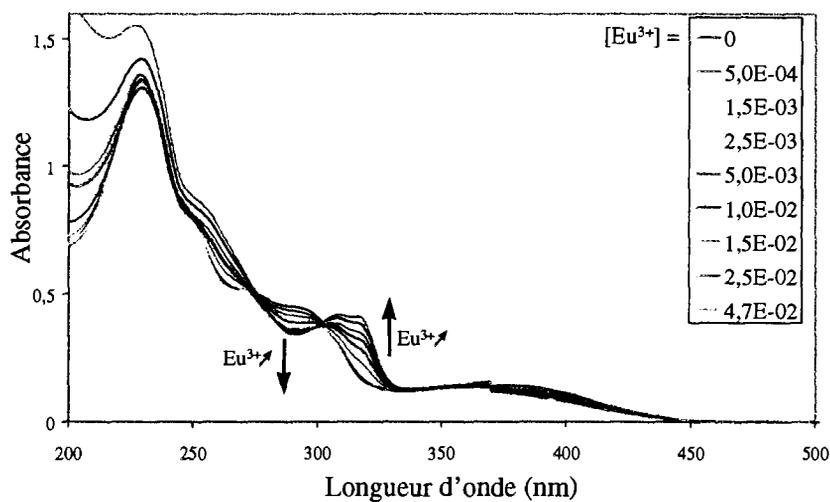
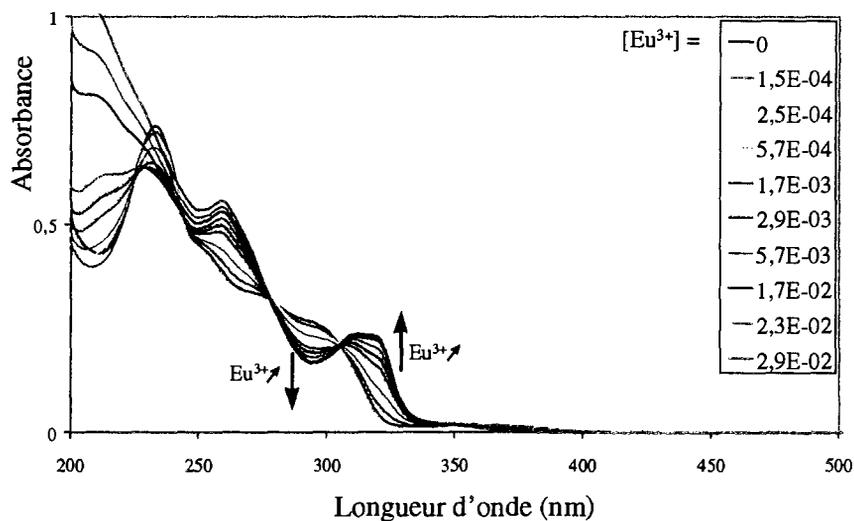
Bzimpy
($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L)



Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

ADPTZ
(5.10^{-4} mol/L)Btp
(5.10^{-4} mol/L)Me-Btp
($2,7.10^{-4}$ mol/L)

Annexe 9.

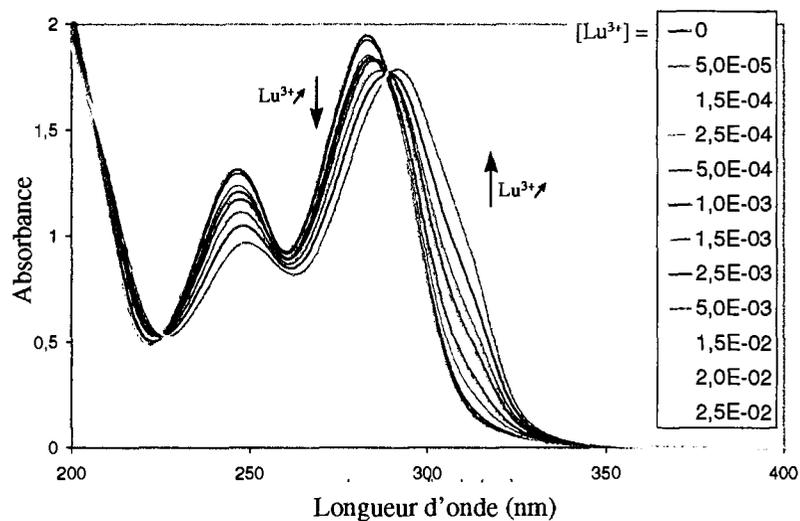
*Variation des spectres d'absorption des ligands
en fonction de la concentration de Lu^{3+}*

Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

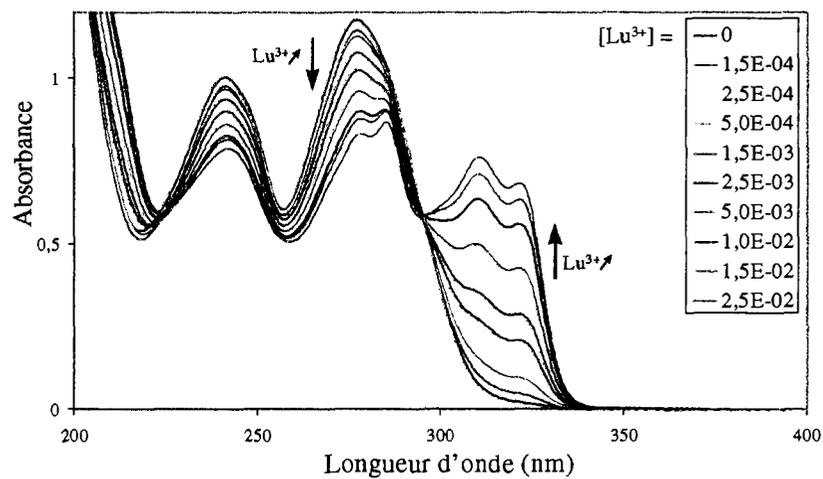
cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

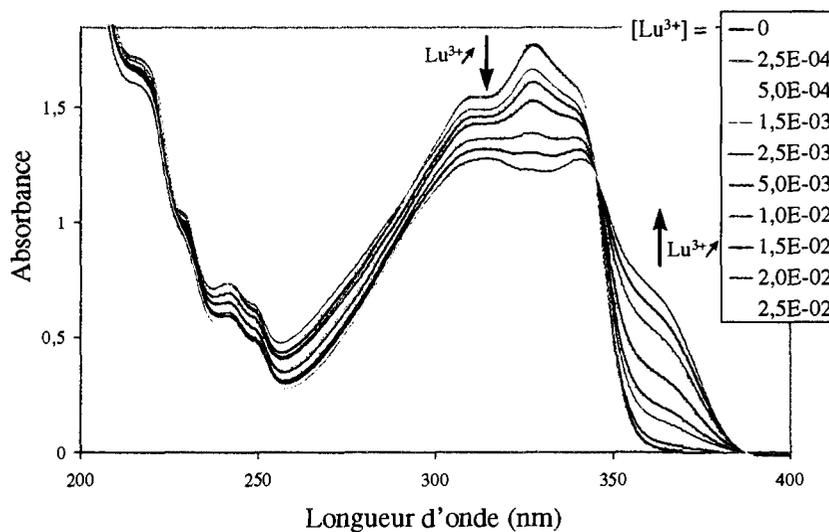
TPTZ
(5.10^{-4} mol/L)



Pyr₂Pym
(5.10^{-4} mol/L)



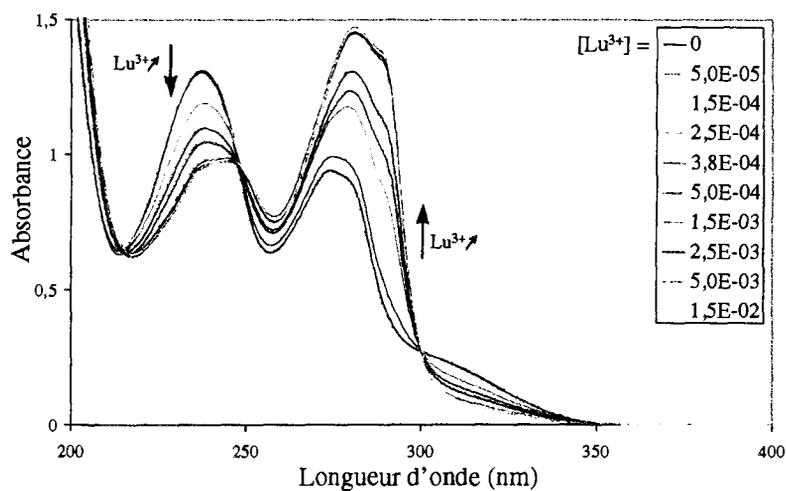
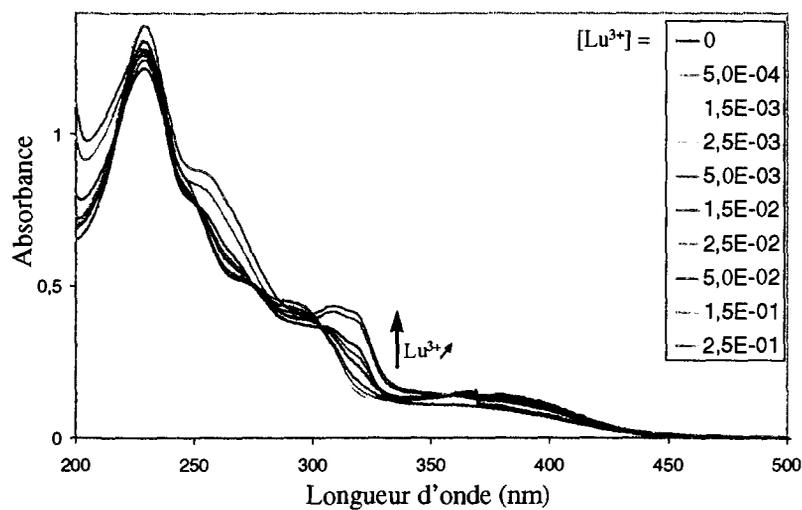
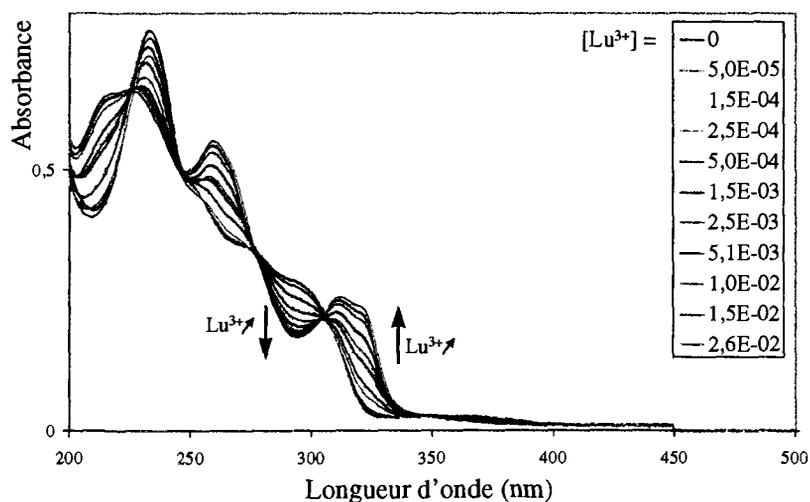
Bzimpy
(5.10^{-4} mol/L)



Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76 /24 %vol.) - référence : MeOH/H₂O (76 /24 %vol.)

cellules de 1 mm - 25°C

pas de 0,5 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

ADPTZ
(5.10^{-4} mol/L)Btp
(5.10^{-4} mol/L)Me-Btp
($2,7.10^{-4}$ mol/L)

Annexe 10.

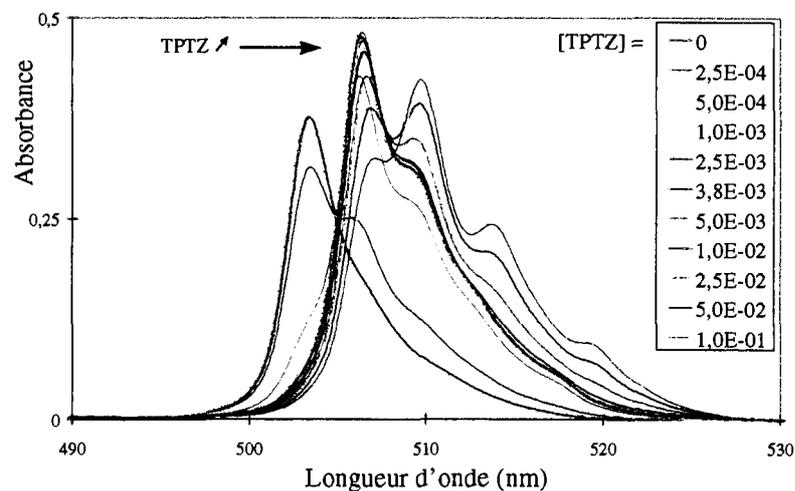
Variation des spectres d'absorption de Am^{3+} en fonction de la concentration du ligand

Conditions expérimentales :milieu chlorure, MeOH/H₂O (76/24% vol.) - référence : ligand dans MeOH/H₂O

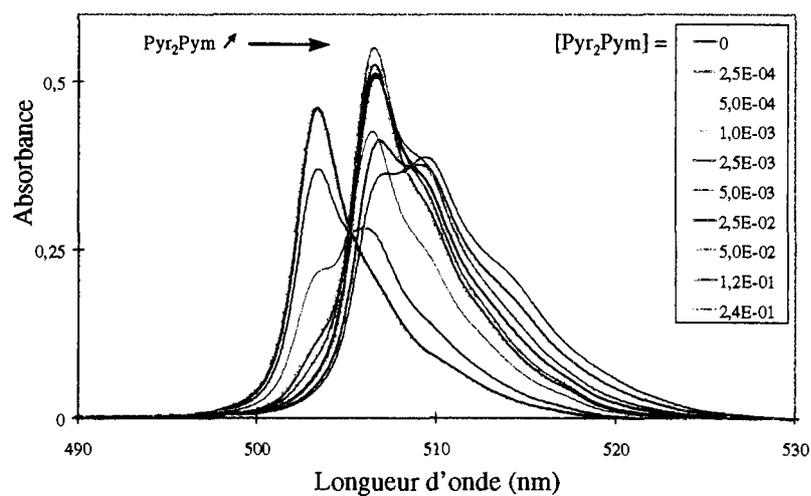
cellules de 1 cm - 25°C

pas de 0,1 nm – largeur de la bande spectrale : 1 nm

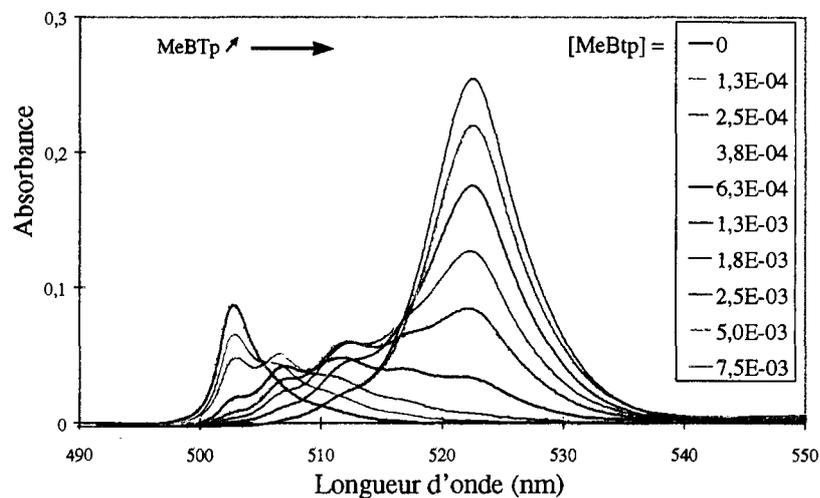
TPTZ
 ($[Am]_0 = 1,1 \cdot 10^{-3}$
 mol/L)



Pyr₂Pym
 ($[Am]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$
 mol/L)



Me-Btp
 ($[Am]_0 = 2,7 \cdot 10^{-4}$
 mol/L)

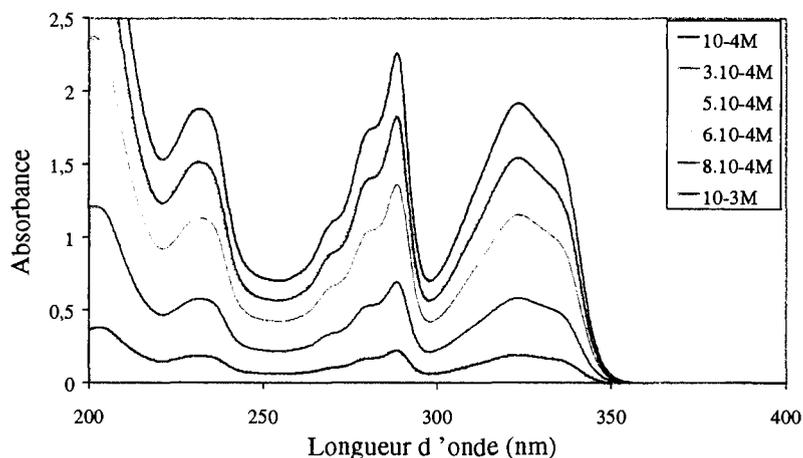


Annexe 11.

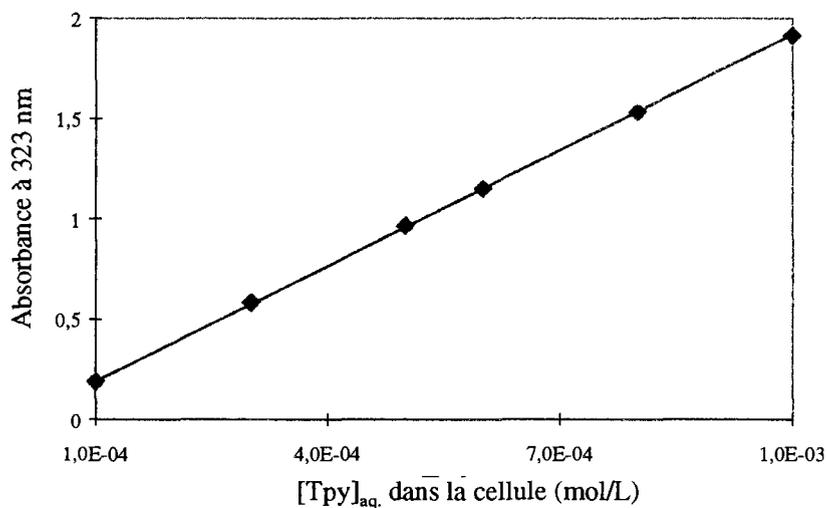
*Détermination de la concentration d'une
solution de ligand azoté dans H₂O*

La détermination de la concentration de ligand azoté dans l'eau en milieu chlorure par spectrophotométrie d'absorption nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage dans ce milieu. Ces ligands étant peu solubles dans l'eau, nous avons choisi de réaliser une courbe d'étalonnage dans HCl 1 mol/L, qui permet une solubilisation suffisante.

Dans le cas de la Tpy, différentes solutions de concentrations comprises entre 10^{-3} mol/L et 10^{-4} mol/L dans HCl 1 mol/L ont été préparées et leurs spectres d'absorption enregistrés entre 200 nm et 400 nm (cellules 1 mm, référence : HCl 1 mol/L).



La figure ci-dessous représente la courbe d'étalonnage dans le cas de la Tpy, dont le spectre d'absorption présente un maximum à 323 nm



La droite d'étalonnage ainsi définie pour la Tpy a pour équation :

$$\text{Absorbance (323 nm)} = 1\,920,5 * [\text{Tpy}]_{\text{aq, dans la cellule}}$$

Annexe 12.

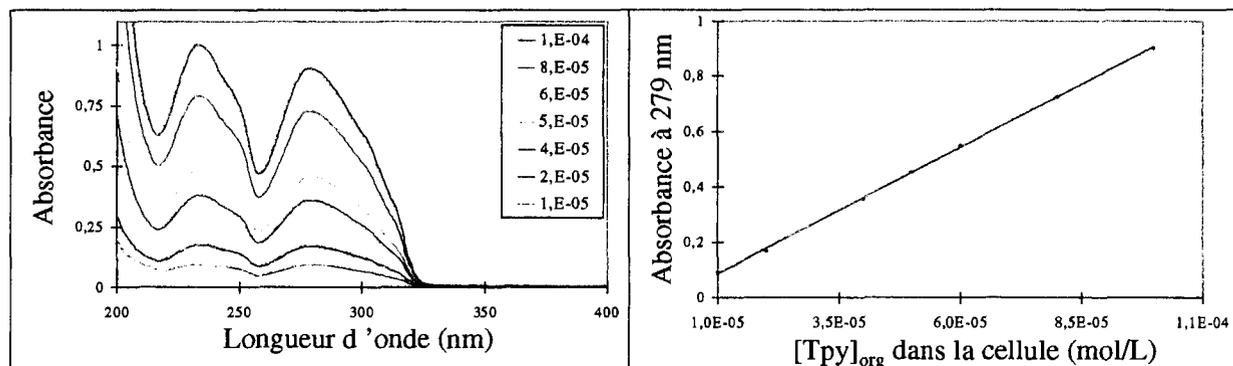
*Détermination du coefficient de partage d'un
ligand azoté entre TPH et H₂O*

Les coefficients de distribution de Tpy et TPTZ entre TPH et H₂O ont été déterminés par mesure de la concentration de ligand azoté à l'équilibre dans la phase aqueuse d'une part, et dans la phase organique d'autre part, par spectrophotométrie d'absorption UV-visible. La détermination de la concentration dans le TPH a été faite par mesure directe dans la région de l'UV de l'absorbance du ligand azoté, après dilution suffisante dans l'éthanol (au minimum dilution 100). En revanche, la présence dans la phase aqueuse d'ions nitrate, qui absorbent dans la région de l'UV, ne permet pas de mesure directe. La formation d'un complexe cationique avec le ligand azoté, absorbant dans le visible, est nécessaire. Nous avons choisi le complexe Fe(II)-ligand qui absorbe à 553 nm.

Des courbes d'étalonnage de la concentration ont donc été réalisées, dans chacune des phases. Celles correspondant à la Tpy sont décrites ci-dessous.

① Courbe d'étalonnage de la concentration de Tpy dans une phase organique

On prépare différentes solutions de Tpy dans l'éthanol, de concentration comprise entre 10^{-4} mol/L et 10^{-5} mol/L. On enregistre les spectres d'absorption de ces solutions entre 200 nm et 400 nm (cellules de 5 mm, référence : éthanol, 25°C). On observe deux maxima d'absorbance, l'un à 233 nm, l'autre à 279 nm.



On trace la courbe représentant l'absorbance à 279 nm en fonction de la concentration de Tpy dans la cellule. On obtient une droite d'équation :

$$\text{Absorbance (279 nm)} = 9\,057,3 \cdot [\text{Tpy}]_{\text{org. dans la cellule}}$$

② Courbe d'étalonnage de la concentration de Tpy dans une phase aqueuse nitrique

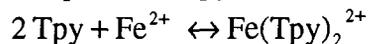
↳ Préparation des solutions

On prépare :

- * deux solutions de Sel de Mohr, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10^{-3} mol/L et 10^{-4} mol/L dans HCl 0,02 mol/L,
- * différentes solutions de Tpy de concentration comprise entre $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L dans HNO₃ 0,05 mol/L, milieu qui permet de dissoudre le ligand azoté en quantité suffisante,

* une solution de tampon acide acétique / acétate d'ammonium 0,05 mol/L dans H₂O (pH=5), car la Tpy doit être déprotonée pour pouvoir complexer le cation Fe(II).

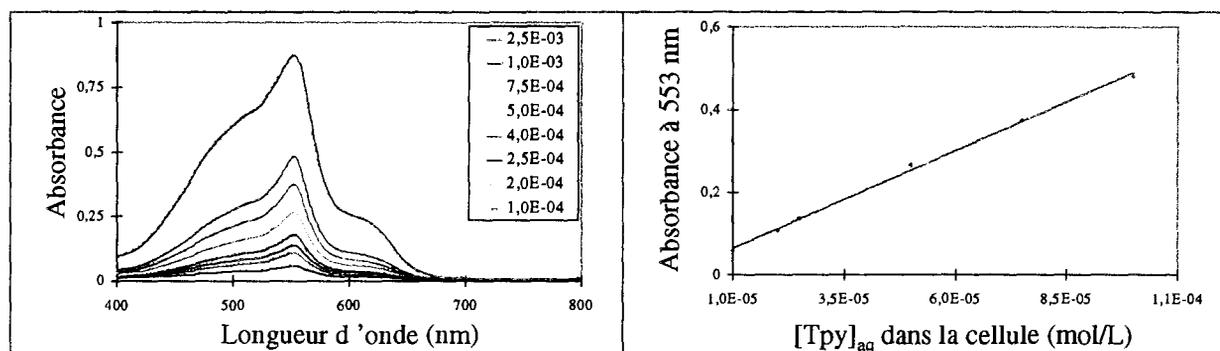
Dans une fiole de 5 mL, on mélange 500 µL d'une des solutions de Tpy dans HNO₃ 0,05 mol/L, 2 à 3 mL de solution tampon acide acétique-acétate d'ammonium et un volume V de solution de sel de Mohr tel que $n_{\text{Fe}} = 2 * n_{\text{Tpy}}$. On obtient alors une coloration violette plus ou moins intense, caractéristique du complexe Fe-Tpy formé, selon la réaction :



On complète à 5 mL avec la solution tampon pH = 5.

↪ Spectres d'absorption des complexes Fe-Tpy

Le spectre d'absorption de chacune des solutions précédentes est enregistré entre 400 nm et 800 nm (cellules de 1 cm, référence : solution tampon, 25°C). On observe un maximum d'absorption à 553 nm.



On trace la courbe représentant l'absorbance à 553 nm en fonction de la concentration de Tpy dans la cellule de mesure. On obtient une droite d'équation :

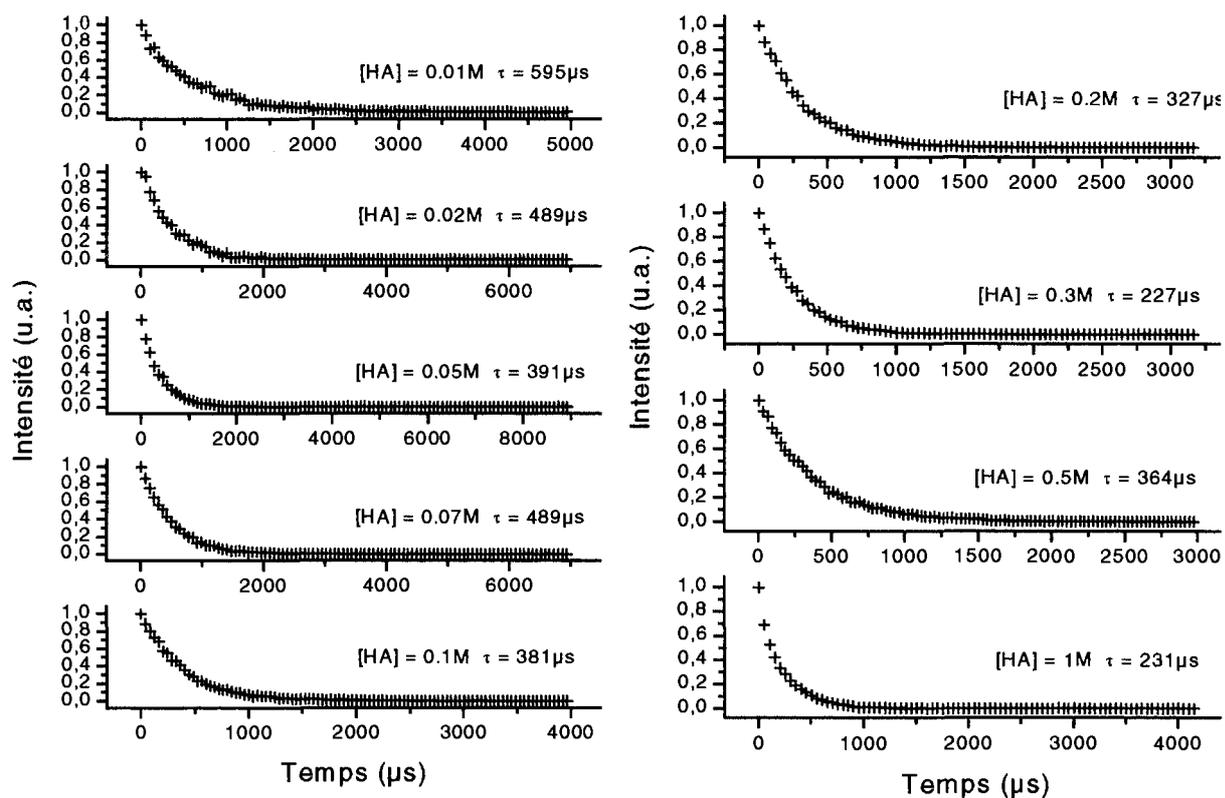
$$\text{Absorbance (553 nm)} = 4\,942,6 * [\text{Tpy}]_{\text{aq, dans la cellule}}$$

Annexe 13.

*Déclins de fluorescence de Eu(III) extrait par
différents systèmes dans le TPH*

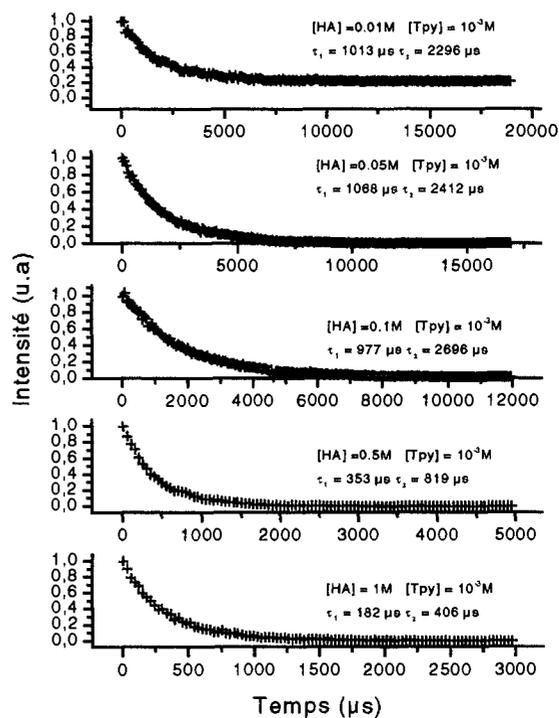
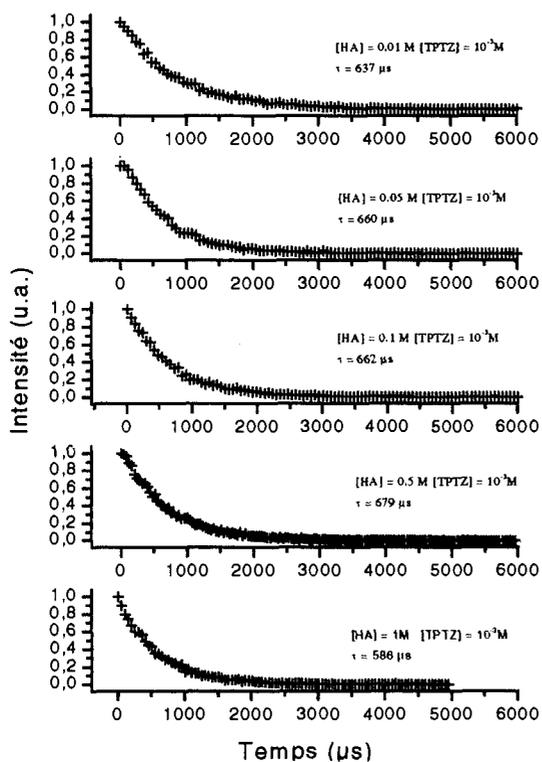
Cette annexe regroupe les déclinés de fluorescence de Eu(III) extrait par les systèmes $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, TPTZ / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$, Tpy / $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ dans le TPH, pour différentes concentrations d'acide carboxylique dans la phase organique.

① **Eu(III) extrait par $\text{H}\alpha\text{BrC}_{10}$ seul dans le TPH**



Phase aqueuse initiale : Eu^{3+} 5.10^{-4} mol/L dans H_2O , pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante

② Eu(III) extrait par TPTZ / H₂BrC₁₀ dans le TPH ③ Eu(III) extrait par Tpy / H₂BrC₁₀ dans le TPH



Phase aqueuse initiale : Eu³⁺ 5.10⁻⁴ mol/L dans H₂O, pH = 4, milieu perchlorate, température ambiante