

SYNTHESIS OF CHIRAL LIGANDS FOR ACTINIDES EXTRACTION

Marine THIMOTEE, David LEMIRE, Guilhem ARRACHART, Stéphane PELLET-ROSTAING,

Fabrice GIUSTI, Sandrine DOURDAIN

ICSM, Univ. Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France.

Contact: marine.thimotee@cea.fr

L'extraction d'uranium (amont du cycle du combustible) et le retraitement du combustible usé (aval du cycle) sont deux voies stratégiques clés vers une énergie à faible teneur en carbone qui font appel à la technique d'extraction liquide-liquide. Cette technique consiste à mettre en contact des lixiviats acides (de minerais d'uranium ou de combustibles usés) avec un diluant huileux (kérosène, tétrapropylène hydrogéné, etc.) contenant une forte concentration de ligand, ce dernier présentant une affinité élevée et sélective pour l'élément ciblé. Nos travaux concernent l'étude de l'impact de la stéréochimie de certains ligands pouvant être utilisés en amont et/ou en aval du cycle, sur leurs propriétés d'extraction (coefficient de distribution et facteur de sélectivité) vis-à-vis des actinides cibles. En aval, nous avons porté une attention particulière aux propriétés d'extraction des différents diastéréoisomères du *N,N*-di(2-éthylhexyl)butanamide (DEHBA)¹. Ce monoamide dont les substituants alkyles de l'azote contiennent chacun un carbone asymétrique en position β de la fonction amine, présente un couple d'énantiomère (*R,R*) et (*S,S*) et le diastéréoisomère (*R,S*) qui est une forme méso. Le mélange racémique du DEHBA a été récemment proposé comme substitut au tri-*n*-butyl phosphate (TBP), ligand utilisé dans le procédé PUREX (plutonium and uranium refining by extraction) permettant la co-extraction sélective des actinides majeurs valorisables (U et Pu) en milieu nitrique, mais ne respectant pas le principe CHON et impliquant un changement d'état redox du Pu^{2,3}. Nous avons donc développé une méthode de synthèse stéréosélective ayant permis d'accéder à chacun des trois stéréoisomères du DEHBA optiquement purs. Afin de compléter nos études en examinant l'impact de la position de la ramification éthyle, deux autres isomères de position du DEHBA ont ensuite été synthétisés. Des formes racémiques et diastéréo-enrichies du *N*-(2-éthylhexyl)-*N*-(octan-3-yl)butyramide (EHOBA) et du *N,N*-di(octan-3-yl)butyramide (DOBA) ont été produites. Les propriétés d'extraction au travers du coefficient de distribution D_U (VI), Pu (IV) de chaque stéréoisomère du DEHBA, de l'EHOBA et du DOBA ont ensuite été

évaluées dans des conditions PUREX simulées. Les résultats obtenus lors de cette première phase exploratoire nous ont conduits à entreprendre des études similaires impliquant des ligands bifonctionnels de type amido- et aminophosphonate, porteurs de trois à six centres chiraux, et utilisables en aval du cycle en milieu nitrique⁴ ou en amont du cycle en milieu phosphorique (procédé URPHOS)⁵.

Références :

- (1) Felines, N., G. Arrachart, F. Giusti, A. Beillard, C. Marie, and S. Pellet-Rostaing, *New Journal of Chemistry* 45, no 29, **(2021)** 12798-801.
- (2) Berlemont, R. Etude cinétique d'extraction de l'uranium (VI) et du plutonium (IV) par des extractants monoamides. (Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2015)
- (3) Dinh, B., Grandjean, S. Le trait. Du combust. Nucléaire usé, 33-86, **(1964)**
- (4) Artese, A., Dourdain S., Boubals N., Dumas T., Solari P.L., Menut D., Berthon L., Guilbaud P., and Pellet-Rostaing S, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 40, no 4, **(2021)** 431-53.
- (5) Turgis, R., Leydier, A., Arrachart, G., Burdet, F., Dourdain, S., Bernier, G., Miguiditchian, M., & Pellet-Rostaing, S., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **(2014)**, 32:5, 478-491