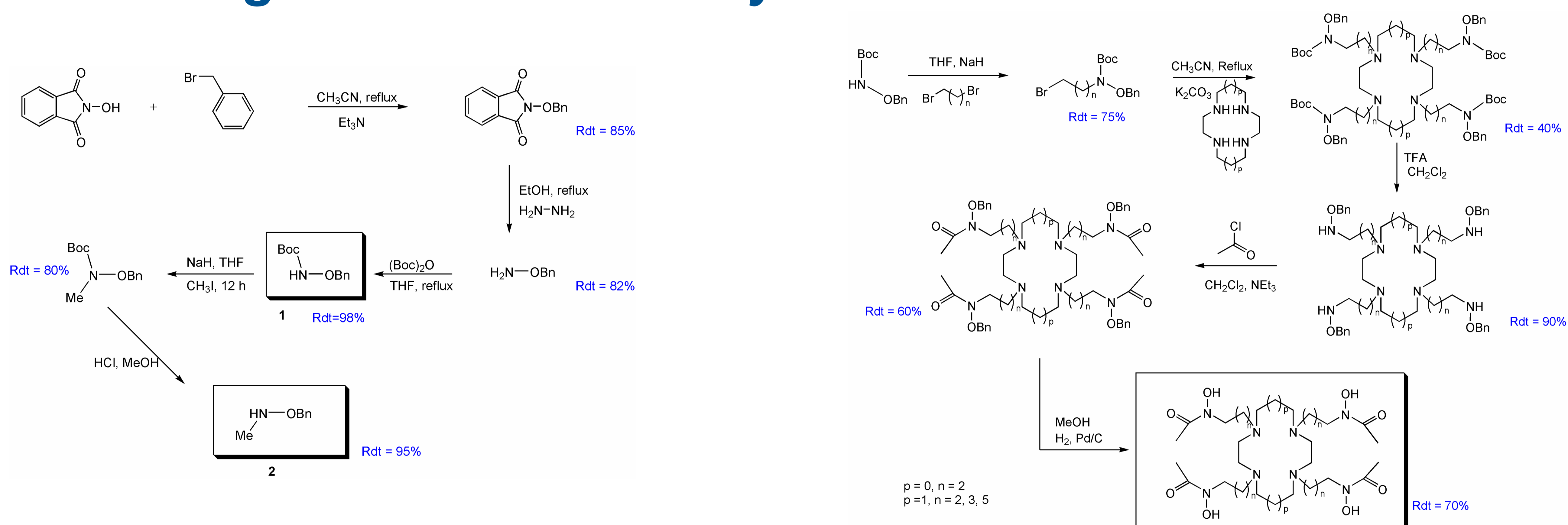


Introduction

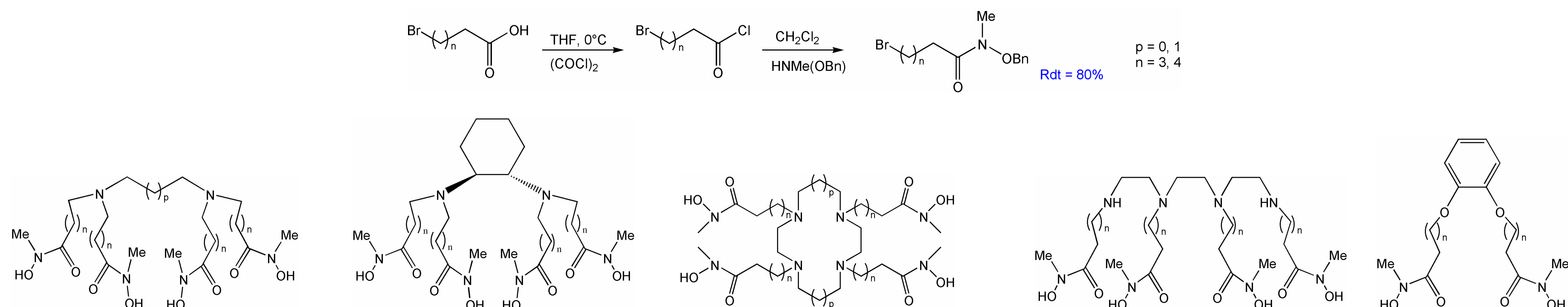
La radiochimie est une discipline qui revêt une importance considérable pour le retraitement des effluents des centrales nucléaires et une meilleure gestion des déchets de haute activité. Le traitement de ces déchets pose un énorme problème environnemental en raison de la présence de radionucléides à vie longue. Afin de réduire leur durée de stockage, le recyclage et la transmutation des actinides usés constituent les méthodes les plus prometteuses. Cependant, le recyclage des actinides usés issus de la réaction de fission requiert une séparation efficace de ces radioéléments. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés en collaboration avec le centre CEA de Valduc, à l'élaboration de nouveaux ligands capables de séquestrer sélectivement les actinides entre eux ($\text{Pu}^{4+}/\text{Am}^{3+}$; $\text{Pu}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$) et de les discriminer vis-à-vis des lanthanides. Pour mener à bien cet objectif, nous avons choisi d'explorer la chimie de coordination des actinides par des ligands chélatants en solution ou incorporés dans une matrice solide en tenant compte du schéma de coordination et de la coordinance élevée (8 à 10) de ces radioéléments ou de leurs analogues chimiques "froids" (Ce^{4+} , Eu^{3+}). La denticité et la topologie des ligands à mettre en œuvre doivent respecter ces critères stéréochimiques. Ceci nous a conduit à envisager la synthèse de ligands octadentates porteurs de quatre fonctions hydroxamates dites "normales" ou "inversées". Dans un premier temps, la résolution de la structure cristallographique de $\text{Zr}[\text{CH}_3\text{CON}(\text{Me})\text{O}]_4$, nous a conforté dans le choix de la fonction hydroxamate pour la complexation d'actinides ou de leurs analogues chimiques au degré d'oxydation +IV.

Ligands à fonctions hydroxamates "normales"



Après avoir synthétisé les précurseurs *O*-benzyl-*N*-Boc-hydroxylamine **1** et *O*-benzyl-*N*-méthyl-hydroxylamine **2**, la synthèse de ligands tétrahydroxamates a été réalisée en 5 étapes. Cette méthode consiste à ancrer le synthon *O*-benzyl-*N*-Boc-*N*-bromoalkyl-hydroxylamine sur le cyclame ou le cyclène puis de déprotéger l'atome d'azote par l'acide trifluoroacétique. Après acylation et hydrogénolyse, les deux premiers ligands obtenus, possédant trois atomes carbone entre la tête azotée et la fonction coordinante, se sont révélés décevants pour la complexation de Ce^{4+} et de Zr^{4+} car les analyses semblent indiquer la formation d'un polymère de coordination. En se basant sur des modèles CPK, la synthèse de ligands porteurs de chaînes carbonées plus longues ($n = 3, 5$) a été réalisée de manière à obtenir un récepteur capable d'encapsuler plus facilement le cation métallique.

Ligands à fonctions hydroxamates "inversées"



L'obtention de ligands hydroxamates de type "inversés" repose sur une méthode de synthèse plus directe, qui permet d'accéder plus rapidement à une bibliothèque de ligands. Cette voie de synthèse consiste à condenser dans une première étape le chlorure d'acide correspondant à l'acide bromovalérique ($n = 3$) et à l'acide 6-bromohexanoïque ($n = 4$) sur la *O*-benzyl-*N*-méthyl-hydroxylamine **2**. Ces chaînes carbonées sont alors ancrées sur diverses polyamines telle que l'éthylène diamine, le 1,3-diaminopropane, la cyclohexanediamine, le cyclame, le cyclène, la 1,4-dibenzyltriéthylènetétraamine ou sur le catéchol en présence de K_2CO_3 dans l'acétonitrile à reflux. L'ultime étape est la déprotection des fonctions hydroxamates par hydrogénolyse. Afin de minimiser la formation de polymères de coordination liée à une prédisposition et une topologie des ligands non optimales, une solution alternative repose sur la réalisation de ligands porteurs de seulement deux fonctions hydroxamates afin de former des complexes de type 1:2 (ML_2). Ces récepteurs bis-chélates seront par ailleurs étudiés pour la complexation de cations possédant une coordinance plus faible comme l'oxocation uranyle.