

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 06.01.12.

30 Priorité : 07.01.11 JP 0018092011.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.07.12 Bulletin 12/28.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY
— JP.

72 Inventeur(s) : SASAKI YUJI, ORIYAMA TAKESHI et
OHASHI AKIRA.

73 Titulaire(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY.

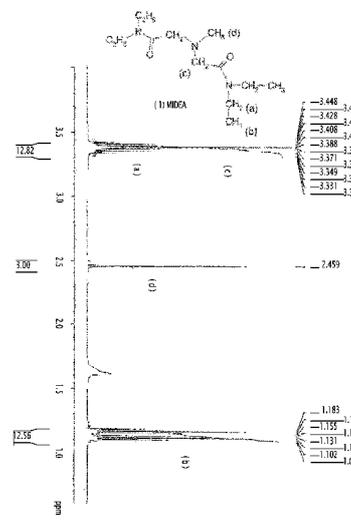
74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 PROCÉDE DE PRODUCTION DE METHYLIMINOBISSDIALKYLACETAMIDE.

57 L'invention concerne un procédé permettant de
produire en toute sécurité et de manière efficace des méthyl-
imino-N,N-dialkylacétamides. Les méthylimino-N,N-
dialkylacétamides peuvent être utilisés comme substance
d'extraction pour extraire le Pd, le Tc, le Mo et le Pu contenu
dans un déchet liquide hautement radioactif. L'invention
concerne également un méthylimino-N,N-dialkylacétamide
représenté par la formule générale (I) :



(dans laquelle, R est un groupe alkyle contenant de 2 à
12 carbones), qui est obtenu par le mélange de l'acide méthyl-
iminodiacétique et du méthylimidazole dans du dichloro-
méthane anhydre, l'ajout de chlorure de p-toluènesulfonyle
pour obtenir, comme intermédiaire, un composé d'imidazole
ayant réagi avec l'acide méthyliminodiacétique et l'ajout
d'une amine secondaire à cet intermédiaire.



PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MÉTHYLIMINOBISDIALKYLACÉTAMIDE

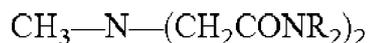
La présente invention concerne un procédé de production de méthylimino-bisdialkylacétamide.

Les déchets liquides hautement radioactifs appartenant au domaine de l'énergie atomique contiennent des métaux, tels que Pd, Tc, Mo et Pu. Puisque la
5 période de demi-vie du Tc est longue, le Tc continue à présenter une forte radioactivité même dans un liquide hautement radioactif après son stockage temporaire ; par conséquent, il restera un danger potentiel pendant une longue période. Le Mo est un métal qui diminue la stabilité des déchets vitrifiés, et sa concentration dans les déchets vitrifiés doit être régulée. Le Pu est un élément
10 qui est contenu en grande quantité dans les combustibles usés à base d'uranium, et peut être utilisé comme combustible dans les réacteurs à neutrons rapides. Par conséquent, ces métaux contenus dans les déchets liquides hautement radioactifs doivent être extraits et récupérés afin d'être traités indépendamment des autres éléments.

15 Cependant, ces métaux sont difficiles à extraire avec une substance d'extraction classique (par exemple, l'aliquat 336, les sels de tétraphénylarsonium) car ils se comportent comme des anions, tels que TcO_4^- et MoO_4^- , dans les solutions aqueuses. Divers procédés d'extraction du Tc ont été proposés (N. Condamines, C. Musikas and L. H. Delmau, CEA-CON-11456
20 (1993) et M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki, Radiochim. Acta 63 (1993) 97-100). Cependant, les procédés présentent des inconvénients tels que, par exemple, des taux de distribution bas et l'extraction du Tc avec l'uranium. En outre, le Pd se trouvant dans les déchets liquides hautement radioactifs est distribué dans la phase organique d'un système d'extraction à base de solvants.
25 Cependant, quand la concentration en Pd dans la phase organique augmente, une phase légère principalement constituée de diluants et une phase lourde (troisième phase) contenant du Pd concentré, se forment. Une telle augmentation peut provoquer l'obstruction des conduites d'un équipement de type mélangeur-décanteur lors du déroulement du procédé. En ce qui concerne Cr, W et Re, leur
30 quantité est petite dans les déchets liquides hautement radioactifs, mais ils sont présents sous forme d'oxoacides ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , ReO_4^-) dans les solutions aqueuses et sont généralement difficiles à séparer des solutions. En outre, un solvant organique préféré à utiliser pour effectuer une extraction par solvant est

le n-dodécane, qui est stable et peu toxique, mais les substances d'extraction classiques ne peuvent pas se dissoudre dans le n-dodécane et, par conséquent, une combinaison des substances d'extraction classiques et du n-dodécane ne peut pas être utilisée.

5 Les présents inventeurs ont proposé l'utilisation, comme substance d'extraction, d'un méthyliminobisdialkylacétamide représenté par la formule générale suivante :



10

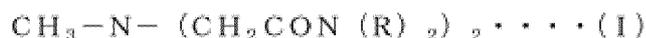
dans laquelle R représente un groupe alkyle contenant de 8 à 12 carbones, pour résoudre le problème mentionné ci-dessus (publication de brevet japonais (Kokai) No. 2010-101 641 A). Ils ont rapporté que la substance d'extraction présente un pouvoir d'extraction élevée vis-à-vis du Tc, du Re, du Pd
15 et d'autres éléments (Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, T. Kimura, Chem. Lett. 36, 1394-1395 (2007), et Y. Sasaki, M. Ozawa, T. Kimura, K. Ohashi, Solv. Extr. Ion Exch., 27, 378-394 (2009)).

Le procédé suivant permettant de produire un méthyliminobisdialkylacétamide est connu dans l'état de la technique. Des agents de
20 condensation, tels que le chlorure de thionyle et le dicyclohexylcarbodiimide, sont ajoutés à l'acide 3-méthyliminodiacétique pour former un chlorure d'acide. Ensuite, un composé amine secondaire, tel que la diméthylamine et la di-n-octylamine, est ajouté au chlorure d'acide obtenu dans un bain de glace pour réagir progressivement avec celui-ci en présence de triéthylamine. Le produit
25 résultant est lavé avec de l'eau, de l'hydroxyde de sodium et une solution d'acide chlorhydrique, puis passé à travers une colonne de gel de silice plusieurs fois pour être isolé et purifié. Cependant, le chlorure de thionyle n'est pas approprié pour un usage fréquent et intensif, car son odeur est âcre. En outre, le procédé classique de production nécessite un chauffage, et le rendement en
30 méthyliminobisdialkylacétamide est seulement de 20 %.

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de production de méthylimino-N,N-dialkylacétamide. Le procédé de production de la présente invention est un procédé permettant de produire en toute sécurité et de manière efficace un méthylimino-N,N-dialkylacétamide, dans lequel le groupe alkyle est

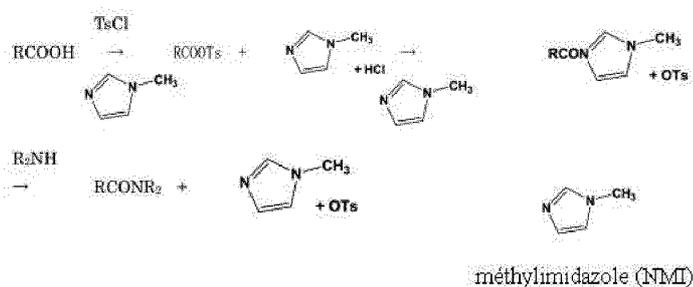
un groupe octyle, un groupe décyle ou un groupe dodécyle, approprié comme substance d'extraction pour extraire le Pd, le Tc, le Mo et le Pu contenus dans un déchet liquide hautement radioactif.

La présente invention propose un procédé de production de méthylimino-
 5 N,N-dialkylacétamide (désigné ci-dessous dans le présent document par « MIDAA ») représenté par la formule générale (I) suivante :



10 (dans laquelle R représente un groupe alkyle contenant de 2 à 12 carbones), comprenant une étape de mélange de l'acide méthyliminodiacétique et du méthylimidazole dans du dichlorométhane anhydre, puis l'ajout de chlorure de p-toluènesulfonyle au mélange dans un bain de glace pour obtenir, comme intermédiaire, un composé d'imidazole ayant réagi avec l'acide
 15 méthyliminodiacétique et l'ajout d'une amine secondaire à l'intermédiaire.

Le schéma de synthèse de la présente invention est le suivant :



20 Les amines secondaires préférées pouvant être utilisées dans le procédé de production de la présente invention comprennent la diéthylamine, la dipropylamine, la dioctylamine, la dibutylamine, la dihexylamine et la didodécylamine. Le méthylimino-N,N-diéthylacétamide (MIDEA) peut être synthétisé en utilisant de la diéthylamine ; le méthylimino-N,N-dipropylacétamide
 25 (MIDPA) peut être synthétisé en utilisant de la dipropylamine ; et le méthylimino-N,N-dioctylacétamide (MIDOA) peut être synthétisé en utilisant de la dioctylamine. Le MIDEA et le MIDPA se dissolvent bien dans l'eau. Le MIDOA est hydrophobe et se dissout dans les solvants non polaires, comme le dodécane.

La proportion préférée de réactifs dans le procédé de production de la
 30 présente invention est de 600 parties à 800 parties en poids (la valeur inférieure

et la valeur supérieure sont incluses) de méthylimidazole et de 240 parties à 320 parties en poids (la valeur inférieure et la valeur supérieure sont incluses) de chlorure de p-toluènesulfonyle, sur la base de 100 parties en poids d'acide méthyliminodiacétique. Les proportions de réactif indiquées ci-dessus peuvent
5 produire un MIDAA avec un rendement élevé, mais un excès des réactifs n'augmente pas le rendement. La combinaison optimale est 600 parties en poids de méthylimidazole avec 240 parties en poids de chlorure de p-toluènesulfonyle. Cette combinaison peut fournir 10 g à 40 g (rendement de 70 %) de MIDAA.

Le composé MIDAA synthétisé peut être purifié par la combinaison des
10 procédés de purification suivants, si nécessaire : extraction avec de l'acétate d'éthyle, distillation sous vide et chromatographie sur colonne.

La présente invention présente les avantages suivants.

(1) Tandis que les procédés classiques utilisant du chlorure de thionyle produisent un composé MIDAA avec un rendement d'environ 20 %, la présente
15 invention produit le composé avec un rendement élevé d'environ 70 %.

(2) Le chlorure de thionyle utilisé dans les procédés classiques est un liquide volatil ayant une odeur âcre, et il est inapproprié pour l'usage intensif nécessaire aux synthèses sur grande échelle. La présente invention peut résoudre ce problème car elle n'utilise pas le chlorure de thionyle.

(3) Tandis que la réaction du chlorure de thionyle et de l'acide méthyliminodiacétique est réalisée en chauffant dans les procédés classiques, la réaction de la présente invention est réalisée dans un bain de glace, par conséquent le procédé de l'invention est plus sûr.

La figure 1 représente un spectre RMN-¹H de l'exemple 1.

25 La figure 2 représente un spectre RMN-¹H de l'exemple 2.

La figure 3 représente un spectre RMN-¹H de l'exemple 3.

La présente invention est décrite en détail ci-dessous par des exemples qui ne la limitent pas.

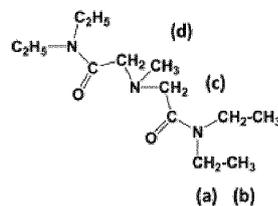
30

Exemple 1

De l'acide méthyliminodiacétique (RCOOH, 15 g) et du méthylimidazole (NMI, 50 ml) ont été mélangés dans du dichlorométhane anhydre (40 ml), et le mélange a été agité. Du chlorure de p-toluènesulfonyle (TsCl, 46 g) a été ajouté
35 au mélange dans un bain de glace, et agité dans du dichlorométhane anhydre

(240 ml) pendant 1 heure pour produire un composé d'imidazole ayant réagi avec l'acide méthyliminodiacétique. De la diéthylamine (25 ml) a été ajoutée au composé résultant à base d'imidazole et d'acide méthyliminodiacétique, et agitée pendant une journée et une nuit. Le composé résultant a été purifié, extrait avec de l'acétate d'éthyle, puis soumis à une distillation sous vide. Un produit brut contenant l'objet souhaité a été obtenu, puis le produit a été soumis à une chromatographie sur colonne de gel de silice pour obtenir le MIDEA pur. Une analyse par RMN-¹H a été menée pour vérifier que le composé obtenu était le méthylimino-N,N-diéthylacétamide (MIDEA) (figure 1).

10



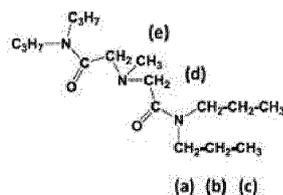
(1) MIDEA

Le rendement était de 70 %.

Exemple 2

Le méthylimino-N,N-dipropylacétamide (MIDPA) a été synthétisé selon une procédure identique à celle de la procédure de l'exemple 1, sauf que de la dipropylamine a été utilisée à la place de la diéthylamine. Les réactifs ont été utilisés en des quantités identiques à celles mentionnées dans l'exemple 1, même si le type de l'amine secondaire était différent. Après purification, une analyse par RMN-¹H a été menée pour vérifier que le composé obtenu était le méthylimino-N,N-dipropylacétamide (MIDPA) (figure 2).

20

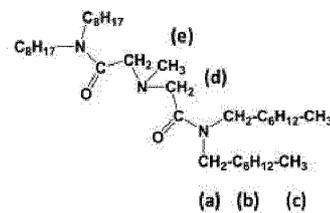


(2) MIDPA

Le rendement était de 65 %.

Exemple 3

Le méthylimino-N,N-dioctylacétamide (MIDOA) a été synthétisé selon une
 5 procédure identique à celle de l'exemple 1, sauf que de la dioctylamine a été
 utilisée à la place de la diéthylamine. Les réactifs ont été utilisés en des quantités
 identiques à celles mentionnées dans l'exemple 1, même si le type de l'amine
 secondaire était différent. Après purification, une analyse par RMN-¹H a été
 10 menée pour vérifier que le composé obtenu était le méthylimino-N,N-
 dioctylacétamide (MIDOA) (figure 3).



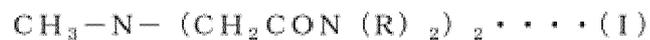
(3) MIDOA

Le rendement était de 71 %.

15 La présente invention peut fournir un composé MIDAA qui peut être
 synthétisé en toute sécurité, de manière efficace et à faible coût, et qui est
 prometteur en tant que substance d'extraction du Tc.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de méthylimino-N,N-dialkylacétamide, représenté par la formule (I) suivante :



5

(dans laquelle, R est un groupe alkyle contenant de 2 à 12 carbones), comprenant :

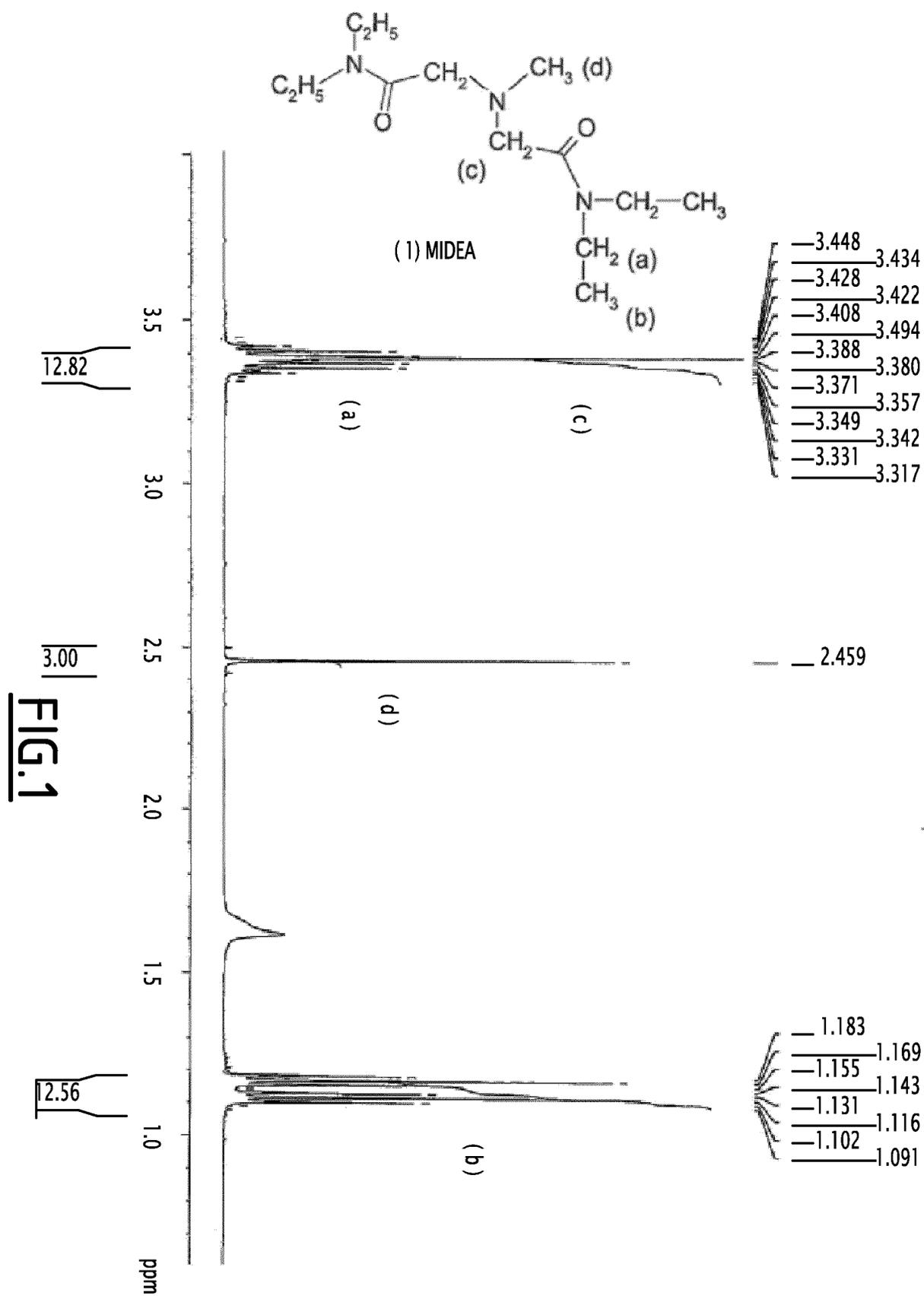
le mélange de l'acide méthyliminodiacétique et du méthylimidazole dans du dichlorométhane anhydre ;

10 l'ajout de chlorure de p-toluènesulfonyle dans un bain de glace pour obtenir, comme intermédiaire, un composé d'imidazole ayant réagi avec l'acide méthyliminodiacétique ; et

l'ajout d'une amine secondaire à l'intermédiaire.

15 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'amine secondaire est choisie parmi la diéthylamine, la dipropylamine, la dioctylamine, la dibutylamine, la dihexylamine et la didodécylamine.

1/3



2/3

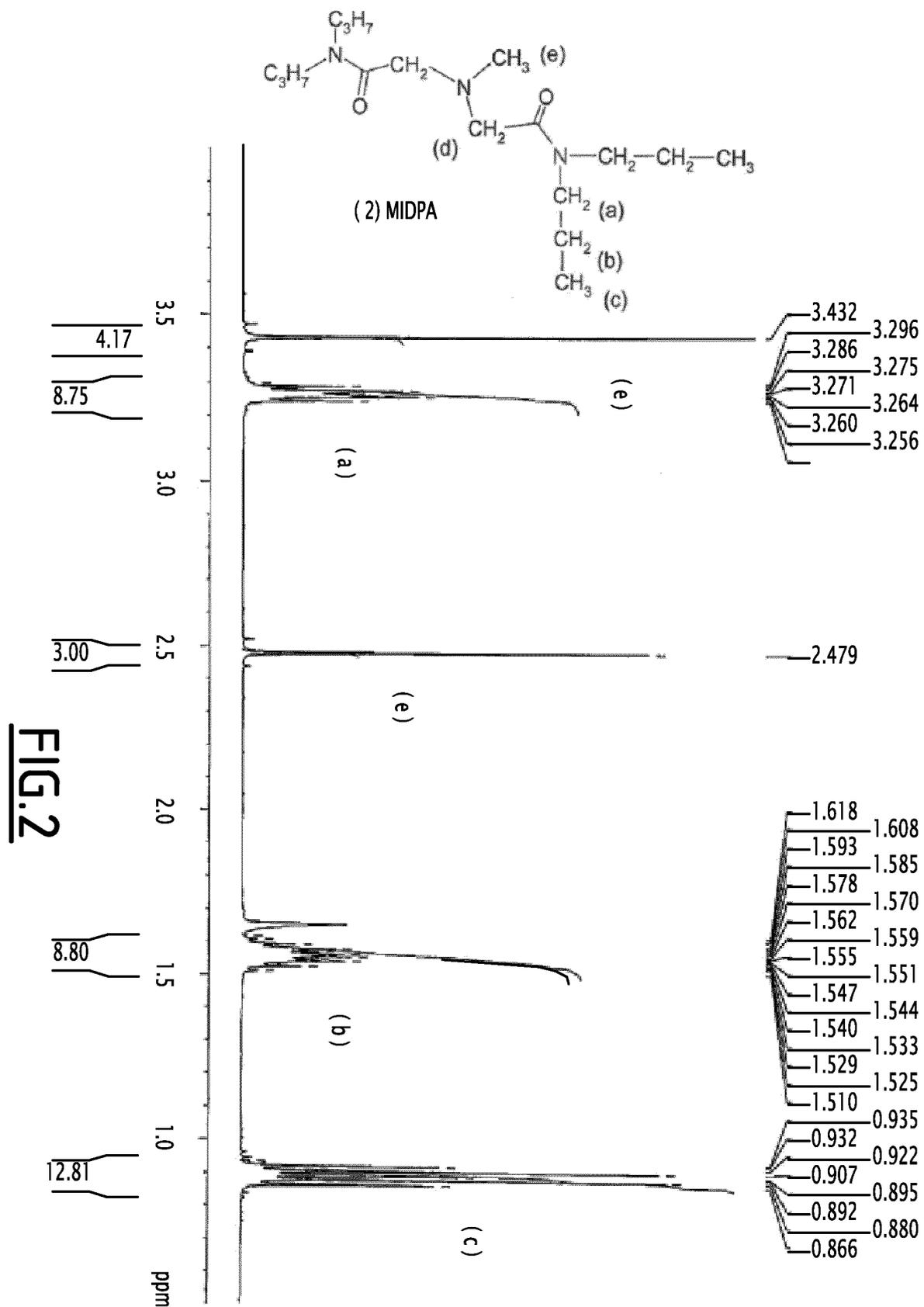
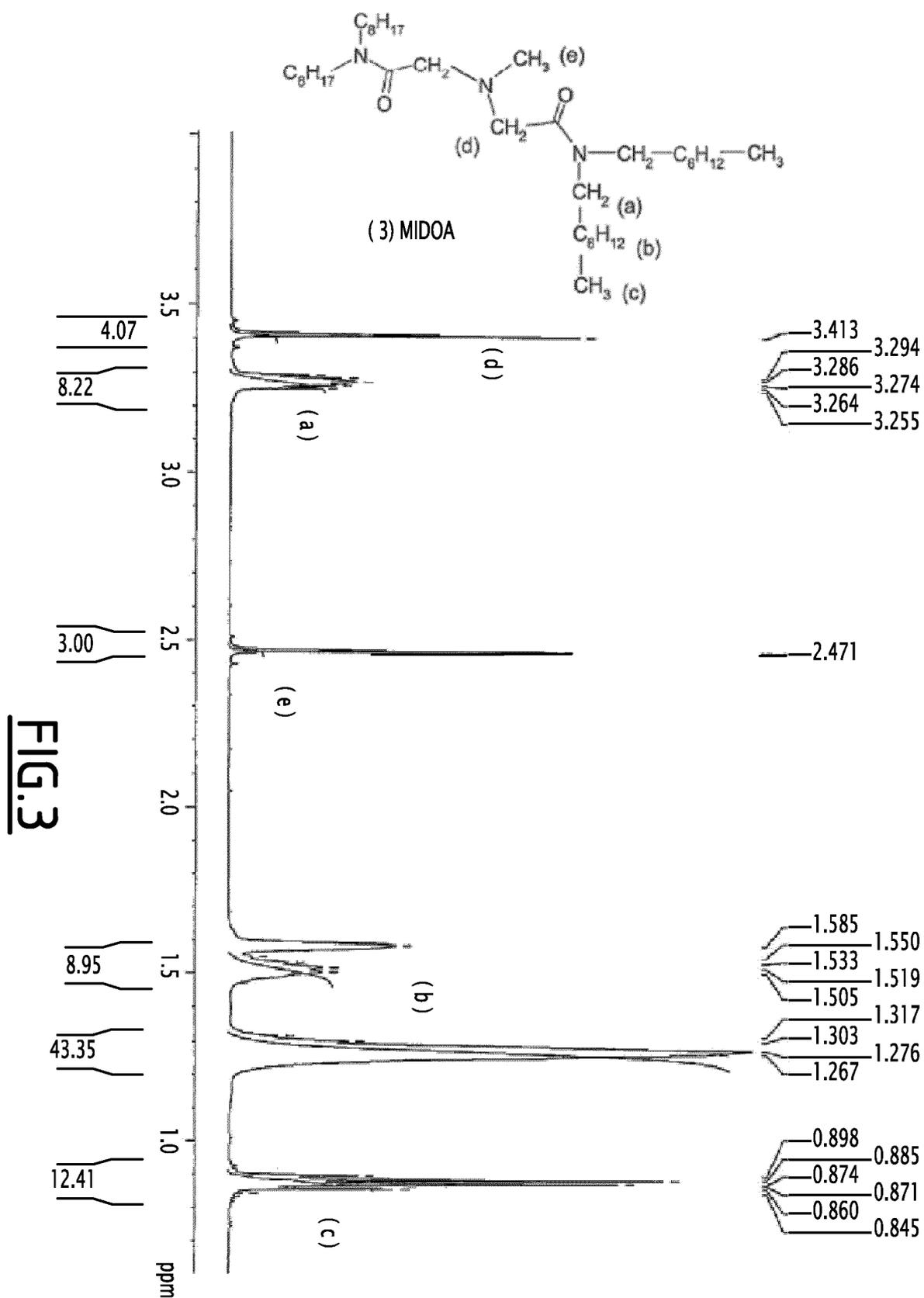


FIG. 2

3/3



RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement national

FR 1250176

établi sur la base des dernières revendications déposées
avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 7968064 B2 (SASAKI ET AL. [JP]) * le document en entier *	1-2	C07C237/06 C07C233/05 C07C231/02
A	Khalafi-Nezhad et al., "Efficient method for the direct preparation of amides from carboxylic acids using tosyl chloride under solvent-free conditions", Tetrahedron Letters 46 (2005) 6879-6882 * scheme 1 *	1-2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES
			C07C237/06 C07C233/05 C07C231/02
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20/03/2012		DB Recherche	
CATEGORIES DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			