



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Chimie 9 (2006) 556–563



<http://france.elsevier.com/direct/CRAS2C/>

Applications d'expériences DOSY à des systèmes agrégés en phase organique

Hélène Dozol, Claude Berthon *

DRCP/SCPS/LCAM, CEA Valrhô, centre de Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Reçu le 21 mars 2005 ; accepté le 30 juin 2005

Disponible sur internet le 14 octobre 2005

Résumé

La famille des malonamides a été retenue pour la coextraction lanthanides–actinides dans le cadre du procédé DIAMEX. Parmi ces composés, l'une des molécules les plus étudiées est le DMBTDMA qui possède une chaîne alkyle composée de 14 atomes de carbone, entre les deux fonctions amides. Cette structure qui la rend très peu soluble en phase aqueuse, lui confère des propriétés tensioactives du fait de phénomènes de micellisation de l'extractant dans certaines conditions. L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement moléculaire des malonamides en phase organique par des mesures de diffusion effectuées par RMN. Cette technique non intrusive permet de déterminer les coefficients d'autodiffusion des espèces présentes en solution. **Pour citer cet article :** *H. Dozol et al., C. R. Chimie 9 (2006).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Applications of experiments DOSY to systems incorporated in organic phase. Malonamides were chosen for the co-extraction of lanthanide and actinides within the framework of process DIAMEX. Among these compounds, one of the most studied molecules is the DMBTDMA with a fourteen carbon atom alkyl chain, between the two amides functions. This structure which makes it sparingly soluble in aqueous phase, confers surface-active properties in a liquid-liquid process due to the micellisation of the extractant molecules in certain conditions. The objective of this work is to study the molecular organization of the malonamides in organic phase by the measurement of diffusion taken by NMR. This with non intrusive technique makes it possible to determine the self-diffusion coefficients of species in solution. **To cite this article:** *H. Dozol et al., C. R. Chimie 9 (2006).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Malonamide ; RMN ; Diffusion

Keywords: Malonamide; NMR; Diffusion

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : claude.berthon@cea.fr (C. Berthon).

1. Introduction

La transmutation des actinides mineurs (américium, curium) nécessite de les extraire au préalable des solutions de produits de fission issues de la dissolution des combustibles nucléaires usés après extraction de l'uranium et du plutonium par le tributylphosphate (procédé PUREX) [1,2]. Les malonamides ont été retenus pour assurer l'extraction de ces actinides mineurs dans le procédé DIAMEX (diamide extraction) [2,3]. L'un des composés le plus étudié de cette famille est le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutyl-2-tétradécylmalonamide (DMDBTDMA) qui possède une longue chaîne alkyle centrale (Fig. 1) lui conférant une forte insolubilité en milieu aqueux, indispensable dans un procédé d'extraction liquide-liquide mais aussi des propriétés surfactantes. De nombreuses études [4] ont été conduites pour appréhender les phénomènes se déroulant lors du processus d'extraction. Une des principales limitations du procédé est liée à l'apparition d'une troisième phase dans certaines conditions telles qu'une concentration en DMDBTDMA de 0,5 mol/L en présence d'une phase aqueuse contenant 3,2 mol/L en HNO_3 [5]. L'apparition de cette troisième phase (ou la séparation de la phase organique en deux phases) est précédée d'un phénomène de micellisation de l'extractant [6].

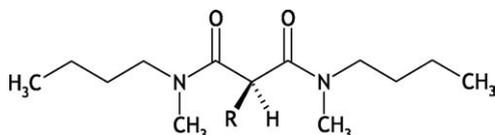


Fig. 1. Les malonamides étudiés : le DMDBPMA ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$) et le DMDBTDMA ($\text{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$).

Une technique privilégiée pour étudier ces phénomènes de micellisation, de façon non intrusive, est l'utilisation des gradients de champ en résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet, les séquences d'impulsions du type PFGSE ou *pulse-field gradient spin-echo* [7,8] permettent de déterminer le coefficient d'autodiffusion des espèces présentes en solution. Un traitement mathématique approprié de ces données de diffusion permet de réaliser des expériences DOSY ou *diffusion-ordered spectroscopy*, qui se présentent sous la forme de cartes 2D dans lesquels la première dimension représente le spectre proton et la seconde, les coefficients de diffusion de chaque composé (Fig. 2). Ainsi, chaque espèce présente en solution, et dont la durée de vie est suffisamment grande par rapport à l'échelle de temps de la RMN, peut être séparée de façon spectrale suivant son coefficient d'autodiffusion. La diffusion d'une molécule est liée à ses propriétés de taille et de forme ainsi qu'à son environnement (diluants, monomère ou agrégat, température) [9a]. Cette technique permet d'accéder individuellement à des informations d'ordre physique et chimique au sein même d'un milieu complexe [9b].

La diffusion d'un surfactant est considérablement réduite lorsqu'il se trouve sous forme agrégée. Un processus d'association peut alors être mis en évidence de façon sensible par la mesure du coefficient d'autodiffusion qui résulte généralement d'une population moyenne [10] de surfactants libre et micellisé :

$$D_{\text{obs}} = X_{\text{mic}} D_{\text{mic}} + (1 - X_{\text{mic}}) D_{\text{mono}} \quad (1)$$

où D_{obs} est le coefficient d'autodiffusion observé, D_{mono} et D_{mic} représentent respectivement les coefficients de

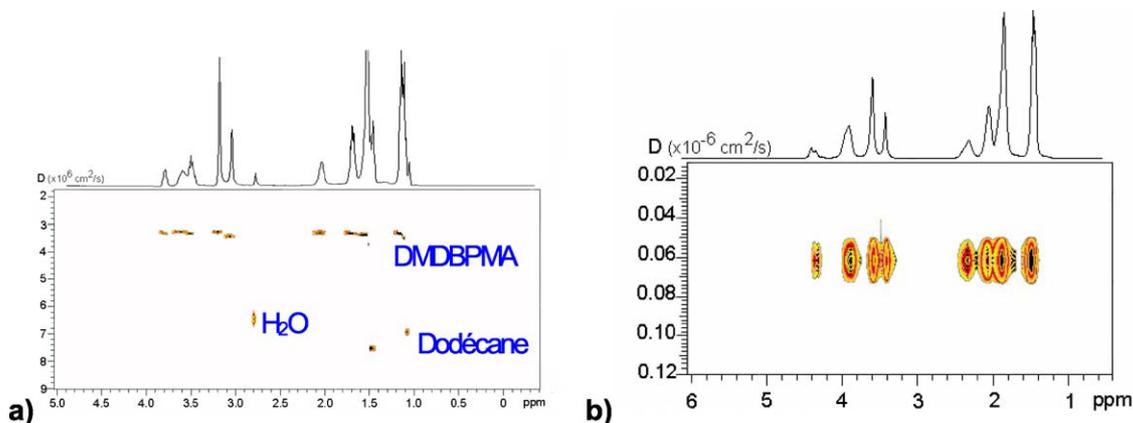


Fig. 2. Spectres DOSY : a) du DMDBPMA à 0,75 mol/L dans le dodécane- d_{26} équilibré avec H_2O ; b) du DMDBPMA pur.

diffusion du surfactant sous forme monomère et agrégée et X_{mic} la fraction molaire de surfactant agrégée. D_{obs} peut être exprimé à partir de la concentration totale en surfactant (C_{tot}) et de la concentration micellaire critique (cmc), valeur au-delà de laquelle les molécules amphiphiles passent de l'état libre à l'état micellisé, en développant l'équation (1) sous la forme générale [11] :

$$D_{obs} = D_{mono} \left[1 + \frac{D_{mono} - D_{mic}}{D_{mono}} \times H \left(\frac{C_{tot}}{cmc} - 1 \right) \left\{ \frac{cmc}{C_{tot}} - 1 \right\} \right] \quad (2)$$

grâce à la fonction de Heaviside : $H(x) = 0$ ou 1 si x est négatif ou positif, respectivement.

Ce qui donne :

$$\text{pour } C_{tot} < cmc : D_{obs} = D_{mono} \quad (3)$$

pour $C_{tot} > cmc$:

$$D_{obs} = D_{mic} + \frac{cmc}{C_{tot}} (D_{mono} - D_{mic}) \quad (4)$$

où cmc , D_{mono} et D_{mic} sont les paramètres à déterminer.

Cette étude a pour but de mesurer les coefficients d'autodiffusion des malonamides afin d'examiner leur comportement micellaire en milieu dodécane. Deux composés, le DMDBTDMA et le DMDBPMA (*N-N'*-diméthyl-*N-N'*-dibutyl-2-pentylmalonamide) (Fig. 1), dont la seule différence provient de la longueur de la chaîne alkyle centrale (14 et 5 atomes de carbone, respectivement), sont étudiés dans le but d'explorer l'influence de la partie hydrophobe sur le comportement des micelles. La différence de structure entre ces deux molécules permet également de modifier les conditions d'apparition d'une troisième phase.

2. Conditions opératoires

Les deux malonamides, synthétisés par la société PANCHIM, ont été utilisés sans purification supplémentaire. À température ambiante, ces deux composés sont des liquides translucides très visqueux (environ 120 Cp). Les solutions ont été préparées avec du dodécane deutéré (viscosité d'environ 1,55 Cp), dont la

pureté en deutérium est égale à 98 % (société Cortecnet). Les concentrations varient de 10^{-3} à 2,8 mol/L pour le DMDBPMA et de 10^{-3} à 1,8 mol/L pour le DMDBTDMA dans le dodécane-d26. La phase organique ainsi obtenue est mise en contact avec une phase aqueuse (eau ultrapure) afin de saturer le malonamide en eau. Après agitation et centrifugation, les deux phases sont séparées. Pour les expériences réalisées en milieu anhydre, les solutions ont été préparées sous atmosphère inerte (argon) après que les différents malonamides aient séjourné dans une étuve, à 110 °C, pendant trois jours.

Les spectres RMN 1H ont été enregistrés à 399,94 MHz sur un spectromètre *Varian unity INOVA 400* à 25 °C. Les gradients ont, dans un premier temps, été calibrés en mesurant le coefficient d'autodiffusion du signal résiduel HDO dans un échantillon contenant 100 % de D_2O , à 25 °C [12]. Pour les malonamides, les coefficients de diffusion ont, ensuite, été déterminés à partir des signaux entre 3,4 et 4 ppm des protons H1 et H2 (respectivement, N-CH₂ et CH central), des signaux entre 3 et 3,5 ppm des protons H3 (N-CH₃) et des signaux vers 2 ppm des protons H4 (protons situés sur la chaîne pentyle ou tétradécyle, en bêta de la fonction amide) (Fig. 3) [13]. Pour les solutions de malonamide pures, un capillaire contenant du benzène deutéré a été rajouté afin de permettre le réglage en champ du spectromètre. Les valeurs des coefficients de diffusion sont calculées par régression linéaire des décroissances

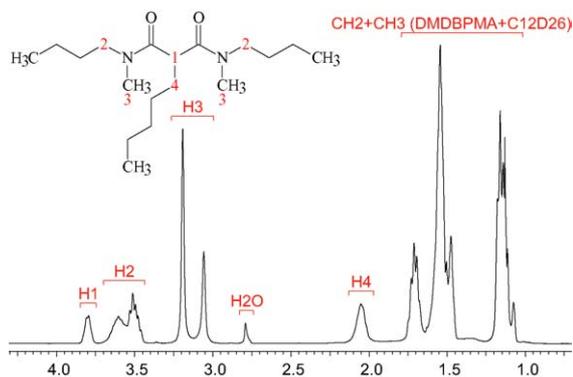


Fig. 3. Spectre RMN- 1H du DMDBPMA à 0,75 mol/L dans le dodécane-d26 équilibré avec de l'eau.

exponentielles des signaux, à l'aide de l'équation 5 [9]. Les erreurs obtenues sur les valeurs n'excèdent pas 2 % (moyenne des écarts standards).

$$\ln I(i, g) = \ln I_0(i) - D(i) \times \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \times K \quad (5)$$

avec $K = \delta \times \gamma \times g$

ou $I(i, g^2)$ et $I_0(i)$ représentent l'intensité du signal de l'espèce i , respectivement, en présence et en absence de gradients, $D(i)$ le coefficient de diffusion de l'espèce i , Δ le délai de diffusion, δ la durée de l'impulsion et g la force des gradients.

Le coefficient d'autodiffusion du dodécane deutéré, déterminé dans les mêmes conditions, est égal à $(6,80 \pm 0,05) \times 10^{-6}$ cm²/seconde à 25 °C. Par ailleurs, la viscosité des différentes solutions n'étant pas encore mesurée au moment de la rédaction de ce document, les rayons hydrodynamiques des agrégats n'ont pas pu être calculés à partir de la relation de Stokes-Einstein.

Dans le cas du système malonamide–dodécane-d26–eau, les molécules d'eau présentes en phase organique, suite à leur extraction par le malonamide, sont caractérisées par un signal assez fin et peu intense, dont le déplacement chimique varie entre 2 et 4 ppm. L'intégration de ce signal n'a pas permis de suivre avec précision la concentration en eau dans la phase organique en raison, dans certains cas, de la superposition de ce signal avec ceux du malonamide. Les quantités d'eau présentes en phase organique ont donc été déterminées par coulométrie, par la méthode de Karl-Fischer. Ces dosages ont été réalisés à l'aide du coulomètre Methrom E547.

La séquence *Dbbpste* ou *DOSY bipolar pulse pair stimulated echo* [8] utilisée pour la détermination des coefficients d'autodiffusion est fondée sur l'utilisation des gradients bipolaires. Quelques paramètres, parmi lesquels le délai de diffusion Δ , la durée de l'impulsion des gradients δ et le temps de stabilisation après chaque impulsion de gradient τ , ont été optimisés pour les deux solutions de malonamides purs. Les délais Δ et δ varient en fonction de la concentration de la solution de malonamide, Δ étant compris entre 500 et 50 millisecondes et δ entre 5 et 2 millisecondes, seul le délai τ reste constant et égal à 0,5 milliseconde. Durant l'acquisition des 15 spectres 1D nécessaires pour déterminer le coefficient de diffusion D , l'intensité des impulsions de gradients de champs varie de 5 à 60 G/cm.

3. Résultats et discussion

3.1. Coefficients d'autodiffusion des malonamides

Dans le cas des surfactants classiques, les coefficients d'autodiffusion en fonction de la concentration totale $D_{\text{obs}} = f(C_{\text{tot}})$ de surfactant (équation (2)) évoluent de la façon suivante [11] :

- pour de faibles concentrations (inférieure à la *cmc*), la courbe présente un premier plateau correspondant à la diffusion de la molécule sous forme libre (« monomère ») ;
- au-delà de la *cmc*, les molécules surfactantes s'agrègent sous forme de micelles. La courbe $D_{\text{obs}} = f(C_{\text{tot}})$ commence alors à décroître en raison de l'augmentation de la contribution des molécules micellisées jusqu'à atteindre un nouveau plateau.

Dans le cas des malonamides étudiés (DMDBPMA et DMDBTDMA), l'allure des courbes $D_{\text{obs}} = f(C_{\text{tot}})$ observée (Figs. 4 et 5) est très différente : un plateau est observé aux faibles concentrations mais les coefficients d'autodiffusion diminuent de manière importante jusqu'au produit pur en suivant presque une asymptote verticale.

Pour des concentrations totales en malonamide comprises entre 10^{-3} et 0,5 mol/L, il est toutefois possible de caractériser un comportement de surfactant (Fig. 6). L'équation 2 est appliquée et permet de déterminer les valeurs des coefficients d'autodiffusion de la molécule sous sa forme monomère et micellisée ainsi que la *cmc*. Ces grandeurs sont rassemblées dans le Tableau 1 pour chacun des deux malonamides. La présence ou non d'eau dans la phase organique ne modifie pas de manière significative la valeur de *cmc*, c'est pourquoi une seule valeur a été reportée dans le tableau pour chacun des deux systèmes. Dans la littérature [14], différentes techniques ont été utilisées pour estimer cette grandeur dans le cas du DMDBTDMA. Dans des conditions expérimentales identiques à celles de cette étude, la *cmc* varie de 0,03 (déterminée par calorimétrie) à 0,25 mol/L (déterminée par tensiométrie). La valeur de 0,179 mol/L obtenue dans le cadre de ce travail, par mesure des coefficients d'autodiffusion est donc plus proche de celle obtenue par la technique de la goutte pesée en tensiométrie.

La différence de structure entre le DMDBTDMA et le DMDBPMA qui ne porte que sur la différence de

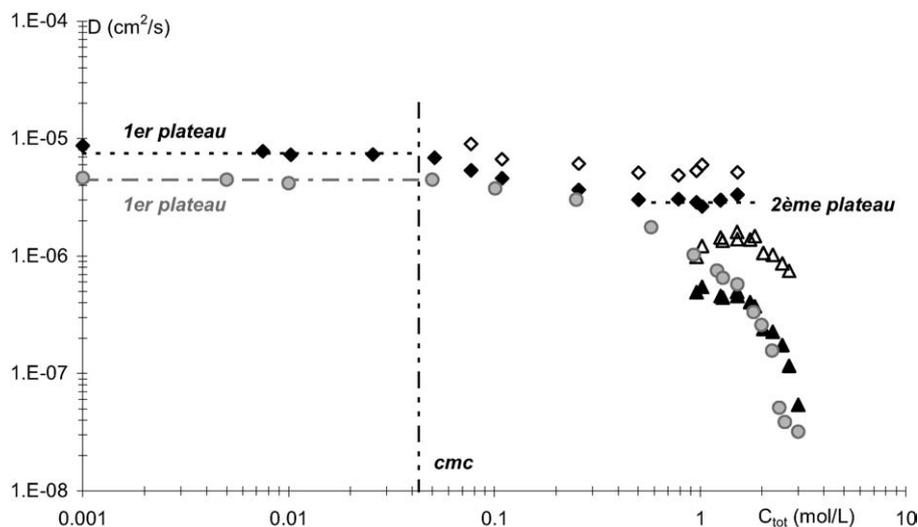


Fig. 4. Coefficients d'autodiffusion du DMDBPMA saturé en eau (motifs noirs) et de l'eau (motifs blancs) dans les deux phases organiques (losanges : phase la moins dense ; triangles : phase la plus dense) et du DMDBPMA en milieu anhydre (triangles gris) dans le dodécane, à 25 °C.

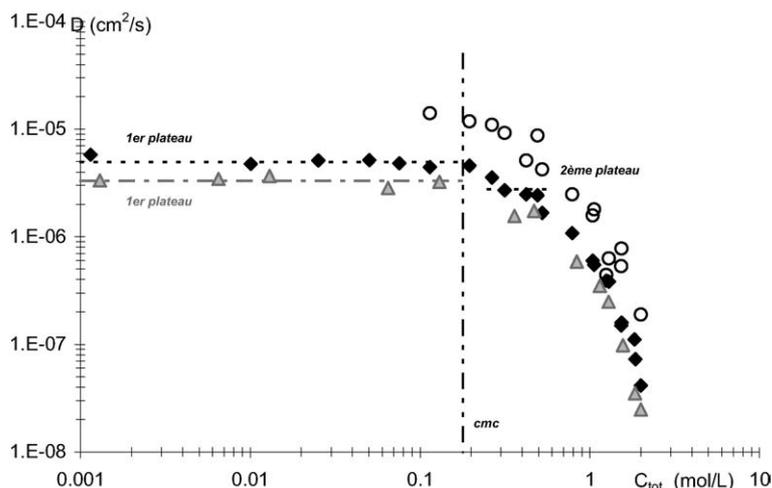


Fig. 5. Coefficients d'autodiffusion du DMDBTDMA saturé en eau (losanges noirs), de l'eau (ronds blancs) et en milieu anhydre (triangles gris) dans le dodécane, à 25 °C.

longueur de chaîne alkyle centrale, confère au DMDBTDMA une structure plus typique de surfactant que pour le DMDBPMA. À partie hydrophile identique, le comportement micellaire devrait être plus prononcé pour une molécule dont la partie hydrophobe est plus importante lorsque sa concentration totale dans le dodécane augmente. Or, les résultats du [Tableau 1](#) montrent que ce n'est pas le cas : la *cmc* du DMDBPMA apparaît à une concentration cinq fois plus faible que pour le DMDBTDMA. On peut également noter que la *cmc* du DMDBTDMA est très élevée (1000 fois plus grande)

par rapport à celle des tensioactifs nonioniques classiques [15]. Outre, le fait que le DMDBTDMA présente donc une faible aptitude à former des agrégats, on peut dire que le comportement du DMDBPMA se rapproche plus de celui d'agents tensioactifs que le DMDBTDMA. Cette remarque est confortée ([Fig. 6](#)) par le fait que l'équation (3) permet un meilleur ajustement des points expérimentaux des coefficients d'autodiffusion du DMDBPMA que du DMDBTDMA.

Pour des concentrations totales de malonamide supérieures à 0,5 mol/L, le comportement du DMDBPMA

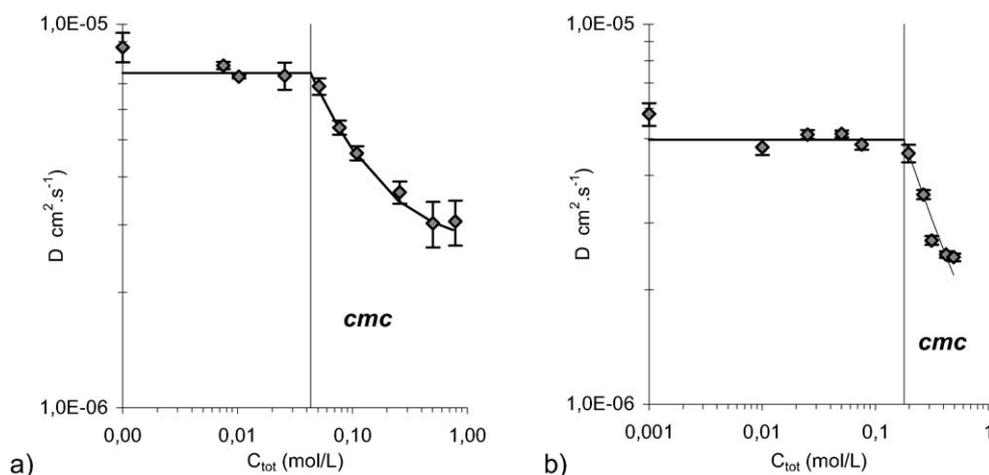


Fig. 6. Coefficients d'autodiffusion observés (motifs gris avec barre d'erreur) et calculés (courbe) : (a) pour le DMDBPMA saturé en eau ; (b) pour le DMDBTDMA saturé en eau.

Tableau 1

Coefficients d'autodiffusion des malonamides DMDBPMA et DMDBTDMA sous leur forme monomère (D_{mono}) et micellaire (D_{mic}) et concentration micellaire critique (cmc)

	DMDBPMA		DMDBTDMA	
	saturé	anhydre	saturé	anhydre
D_{mono} ($\times 10^6$ cm ² /seconde)	$7,48 \pm 0,21$	$4,43 \pm 0,13$	$4,96 \pm 0,18$	$3,31 \pm 0,21$
D_{mic} ($\times 10^6$ cm ² /seconde)	$2,63 \pm 0,06$	—	$0,60 \pm 0,08$	$\approx 0,4$
cmc (mol/L)		$0,043 \pm 0,005$		$0,179 \pm 0,005$

diffère de celui du DMDBTDMA lorsque les phases organiques sont équilibrées avec de l'eau. En effet, dans le cas du DMDBPMA une troisième phase apparaît (deuxième phase organique). Nous aborderons ce point dans le paragraphe 3.3.

En absence de démixtion, les coefficients d'autodiffusion des deux malonamides chutent très rapidement de deux décades. Un équilibre chimique entre deux espèces agrégées de malonamides ne suffit pas à modéliser D_{obs} par une combinaison linéaire de coefficients d'autodiffusion intrinsèques pondérés par leur fraction molaire. Il semble que le milieu organique se comporte comme une solution colloïdale où coexiste un continuum de molécules agrégées [16]. Des mesures de viscosités de ces solutions couplées aux valeurs de coefficients d'autodiffusion devraient, grâce à la relation de Stokes-Einstein, donner des indications sur l'évolution du rayon hydrodynamique moyen des malonamides.

La Fig. 7 montre qu'une élévation de 10 °C de la température de la phase organique (de 25 à 35 °C) augmente D_{obs} du DMDBTDMA plus fortement lorsqu'il est dilué que lorsqu'il est pur.

Sur les Figs. 4,5, nous pouvons observer que la présence d'eau dans la phase organique provoque une légèrement augmentation des coefficients d'autodiffusion des malonamides.

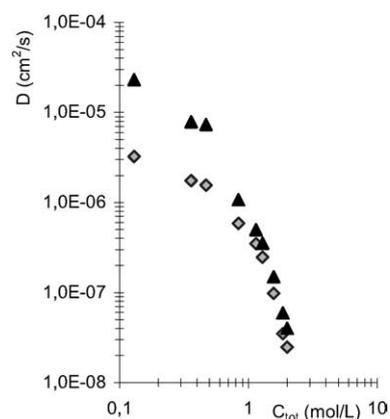


Fig. 7. Coefficients d'autodiffusion du DMDBTDMA anhydre à 25 °C (losanges gris) et à 35 °C (triangles noirs), dans le dodécane.

3.2. Coefficients d'autodiffusion de l'eau

Sur les Figs. 4 et 5 sont représentées les coefficients d'autodiffusion des molécules d'eau présentes en phase organique en fonction de la concentration totale en malonamide. Ils diminuent lorsque que la concentration en malonamide augmente mais restent toujours plus élevés que ceux des malonamides (DMDBTDMA ou DMDBPMA). Les valeurs des coefficients d'autodiffusion de l'eau sont toutefois inférieures à celui d'une molécule d'eau au sein d'une phase aqueuse à 25 °C, $D_{\text{eau}} = 2.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seconde}$.

L'eau extraite en phase organique est dépendante de la concentration en malonamide dans le dodécane (Fig. 8) : à faibles concentrations, il y a environ une molécule d'eau pour dix de DMDBTDMA mais lorsque que le malonamide est plus concentré, la concentration d'eau dans la phase organique tend vers celle de la concentration en DMDBTDMA. Si l'eau était libre dans le dodécane, l'augmentation importante de sa concentration dans la phase organique devrait s'accompagner d'une évolution du coefficient d'autodiffusion de l'eau extraite vers celui d'une molécule d'eau en phase aqueuse D_{eau} (hypothèse d'un système malonamide–dodécane–eau en échange rapide). Comme cela n'est pas observé, la chute des coefficients d'autodiffusion de l'eau peut donc être expliquée de deux façons :

- par la résidence des molécules d'eau dans un domaine topologiquement clos (micelles inverses) dont

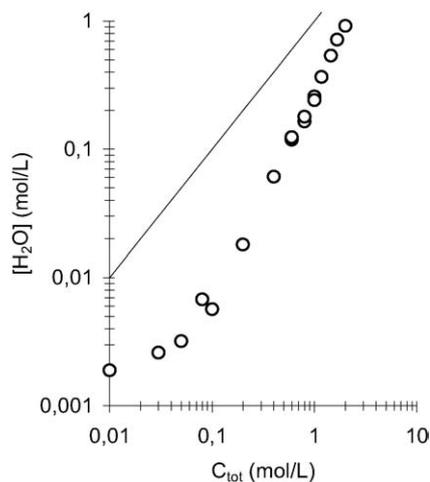


Fig. 8. Concentration en eau présente en phase organique en fonction de la concentration de DMDBTDMA dans le dodécane à 25 °C.

La droite illustre un rapport $\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{C_{\text{tot}}} = 1$.

la diffusion est globalement plus faible. La détermination ultérieure des rayons hydrodynamiques moyen R des malonamides devrait permettre de savoir si les coefficients d'autodiffusion de l'eau sont des coefficients de diffusion restreinte ($R^2 < D\Delta$) ou non au sein de tels édifices ;

- par l'interaction des molécules d'eau avec des édifices topologiquement ouverts (agrégats aplatis ou allongés) perturbant ainsi les chemins de diffusion naturels (autodiffusion) de l'eau.

L'importante quantité d'eau présente dans la phase organique pour des concentrations élevées en malonamides conduit à une démixtion de la phase organique dans le cas du système DMDBPMA–dodécane–eau.

3.3. Apparition de la troisième phase

Le phénomène d'apparition d'une troisième phase a déjà été constaté dans certaines conditions expérimentales (en présence d'acide et/ou d'ions métalliques) pour le DMDBTDMA [4]. Il s'agit de la séparation de la phase organique en deux autres phases non miscibles. La phase la moins dense est généralement riche en solvant alors que la phase lourde est riche en malonamide.

Dans le cadre de cette étude sur les systèmes malonamide–dodécane–eau, la démixtion de la phase organique n'est observée que lors de la préparation de solutions de DMDBPMA pour des concentrations supérieures à 1 mol/L dans le dodécane. Elle n'a pas lieu lorsque ces préparations sont effectuées en absence d'eau sous atmosphère d'argon et à partir de DMDBPMA préalablement déshydraté.

Les deux phases organiques sont étudiées séparément et les coefficients d'autodiffusion de chaque espèce (DMDBPMA et eau) reportés sur la Fig. 4.

D'après les spectres protons, la phase organique la moins dense est essentiellement constituée de dodécane deutéré ($d \approx 0,864$) avec une faible concentration en DMDBPMA ($d \approx 0,93$) et en eau ($d \approx 1$) (concentrations non déterminées lors de la rédaction du document). Les valeurs des coefficients d'autodiffusion de DMDBPMA ainsi que ceux de l'eau sont dans la continuité des valeurs obtenues avant la démixtion. Le comportement du malonamide dans cette phase de faible densité peut donc être assimilé à un surfactant globalement micellisé.

Les phases les plus denses présentent des spectres de protons dont les signaux du DMDBPMA et de l'eau

ont une intensité relative plus grande que ceux du dodécane (concentrations non déterminées lors de la rédaction du document). La proportion de dodécane deutéré est si faible qu'il devient difficile d'obtenir le signal du lock. La courbe $D_{\text{obs}} = f(C_{\text{tot}})$ de cette phase dense présente un premier plateau pour des concentrations totales en DMDBPMA comprises entre 1 et 1,5 mol/L suivi, pour des concentrations supérieures, d'une chute d'un facteur dix des valeurs de D_{obs} . Les coefficients d'autodiffusion de l'eau suivent également cette tendance. Les courbes $D_{\text{obs}} = f(C_{\text{tot}})$ obtenues en milieu anhydre ou saturé en eau, pour les deux malonamides, présentent des allures similaires dans cette gamme de concentrations en malonamide total.

4. Conclusion

Le choix des molécules extractantes s'est porté sur le DMDBPMA et le DMDBTDMA afin de connaître le rôle de la chaîne alkyle située entre les deux fonctions amides dans la diffusion de ces composés, pour le système ternaire malonamide–dodécane–eau. Pour ce dernier ainsi que pour le système binaire malonamide–dodécane, les deux molécules présentent un comportement similaire vis-à-vis de la diffusion. Les valeurs des coefficients d'autodiffusion du DMDBTDMA sont plus faibles que pour le DMDBPMA, ce qui est cohérent avec sa structure plus volumineuse. De plus, la grande similitude dans l'allure des différentes courbes $D_{\text{obs}} = f(C_{\text{tot}})$ montre que les processus d'agrégation sont proches. Cependant, les informations dont nous disposons ne nous permettent pas de savoir si, dans la phase organique, il se forme des agrégats ou des couches lamellaires résultant de fortes interactions électrostatiques ou bien des micelles inverses contenant un cœur polaire dans lequel sont « emprisonnées » des molécules d'eau, comme cela a déjà été décrit dans la littérature [6,17]. Les résultats montrent que les molécules d'eau diffusent moins vite qu'en phase aqueuse mais plus rapidement que celles de malonamide, en phase organique.

De plus, l'eau joue un rôle déterminant lors de la démixtion de la phase organique contenant du

DMDBPMA mais aucune conclusion ne peut être portée sur le rôle structurant des malonamides en phase organique.

Références

- [1] M. Viala, *Rev. Gén. Nucl.* 5 (1997) 46.
- [2] V.K. Manchanda, P.N. Pathak, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2004) 85.
- [3] (a) C. Musikas, *Inorg. Chim. Act.* 140 (1987) 197 ; (b) C. Madic, M.J. Hubson, J.O. Liljenzin, J.P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *Rapport Eur* 19149 (2000) ; (c) M.-C. Charbonnel, L. Berthon, *Rapport scientifique CEA-R-5801*, 1997 ; (d) C. Madic, P. Blanc, N. Condamines, N. Baron, *RECOD' 94*, London, 1994, vol. 3.
- [4] (a) L. Nigond, N. Condamines, P.-Y. Cordier, J. Livet, C. Madic, C. Cuillerdier, C. Musikas, M.J. Hudson, *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 2075 ; (b) L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier, *Solvent Extr. Ion Exch.* 12 (1994) 261 ; (c) L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier, *Solvent Extr. Ion Exch.* 12 (1994) 297 ; (d) L. Nigond, thèse de l'université de Clermont-Ferrand-2, 1992.
- [5] (a) L. Lefrançois, J.-J. Delpuech, M. Hébrant, J. Chrismont, C. Tondre, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2551.
- [6] C. Erlinger, L. Belloni, T. Zemb, C. Madic, *Langmuir* 15 (1999) 2290.
- [7] (a) C.S. Johnson, Jr., *Prog. NMR Spectrosc.* 12 (1999) 203 ; (b) K.F. Morris, C.S. Johnson Jr, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4291.
- [8] A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.* 125 (1997) 372.
- [9] (a) P.C. Griffiths, A.Y.F. Cheung, J.A. Davies, A. Paul, C.N. Tipples, A.L. Wittington, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) S40 ; (b) R. Huo, R. Wehrens, J. Van Duynhoven, L.M.C. Buydens, *Anal. Chim. Acta* 490 (2003) 231.
- [10] I. Furo, *J. Mol. Liq.* 117 (2004) 117.
- [11] U.R.M. Kjellin, J. Reimer, P. Hanson, *J. Colloid Interface Sci.* 262 (2003) 506.
- [12] C. Anselmi, F. Bernardi, M. Centini, E. Gaggelli, N. Gaggelli, D. Valensin, G. Valensin, *Chem. Phys. Lipids* 134 (2005) 109.
- [13] L. Lefrançois, M. Hébrant, C. Tondre, J.-J. Delpuech, C. Berthon, C. Madic, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999) 1149.
- [14] (a) J.L. Flandin, *Rapport de thèse CEA-R5978* (2001) ; (b) L. Martinet, thèse de l'université Paris-11, 2005.
- [15] (a) M.J. Rosen, D.S. Murphy, *Langmuir*, 7 (1991) 2630 ; (b) H.C. Gao, R.X. Zhu, X.Y. Yang, S.Z. Mao, S. Zhao, J.Y. Yu, Y.R. Du, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 626.
- [16] (a) D. Lesueur, *Rhéologie*, 2 (2002) 1 ; (b) G. Porte, H. Zhou, V. Lazerri, *Langmuir* 19 (2003) 40.
- [17] (a) C. Verdier-Erlinger, thèse de doctorat de l'université Paris-11 (1998) ; (b) C. Erlinger, C. Madic, D. Gazeau, T. Zemb, *rapport scientifique CEA-R-5748*, 1996 ; (c) C. Erlinger, D. Gazeau, T. Zemb, C. Madic, L. Lefrançois, M. Hébrant, C. Tondre, *Solv. Extr. Ion Exch.* 16 (1998) 707.