



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107636178 B

(45)授权公告日 2019.12.20

(21)申请号 201680026542.3

专利权人 国家科研中心 蒙彼利埃大学

(22)申请日 2016.05.03

(72)发明人 范妮·玛丽 吉扬·阿拉沙尔
斯特凡·坡莱特-罗斯塔英
安托万·莱迪尔
维罗妮卡·杜布瓦

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107636178 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(30)优先权数据
1554119 2015.05.07 FR

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有
限公司 11270

代理人 吕艳英 姚开丽

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.07

(51)Int.Cl.

G22B 59/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/059827 2016.05.03

G22B 3/06(2006.01)

G22B 3/26(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/177695 FR 2016.11.10

G22B 3/38(2006.01)

C07F 9/40(2006.01)

(73)专利权人 原子能和替代能源委员会
地址 法国巴黎

审查员 陈少东

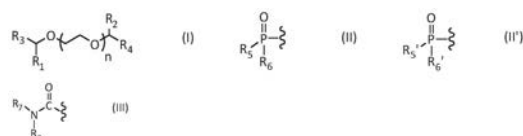
权利要求书4页 说明书31页

(54)发明名称

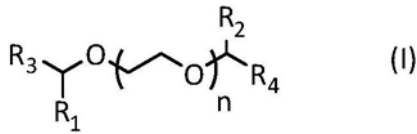
新颖化合物从含磷酸的水溶液中选择性萃取稀土元素的用途及相关萃取方法

(57)摘要

本申请涉及以下通式(I)中的至少一种化合物作为萃取剂用于从含磷酸的水相中萃取至少一种稀土元素的用途,其中n为等于0、1或2的整数,R₁和R₂为H或脂族烃基,R₃和R₄之一具有以下式(II)的结构,其中R₅和R₆为烃基、羟基或烷氧基,并且R₃和R₄之中的另一个具有以下式(II')和式(III)之一的结构,其中R_{5'}和R_{6'}为烃基、羟基或烷氧基,并且R₇和R₈为H或脂族烃基。本发明还涉及用所述化合物回收至少一种稀土元素的方法以及这样的具体化合物。



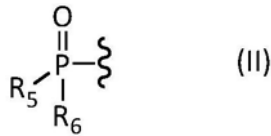
1. 以下通式 (I) 的至少一种化合物作为萃取剂用于从水相中萃取至少一种稀土元素的用途, 其中所述水相中存在所述至少一种稀土元素, 且所述水相还包括磷酸并且为至少一种稀土元素的天然矿或城市废物矿的浓缩物的酸消化溶液:



所述通式 (I) 中, n 为等于 0、1 或 2 的整数,

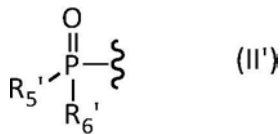
R_1 和 R_2 各自独立地为氢原子, C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, 或 C_3 - C_8 饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基,

R_3 和 R_4 之一具有以下式 (II) 的结构:

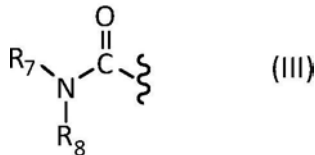


其中, R_5 和 R_6 各自独立地为 C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基; C_3 - C_8 饱和或不饱和、带支链或不带支链的环烃基; 羟基 -OH; 或烷氧基 -OR, R 为 C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, 或 C_3 - C_8 饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基, 和

R_3 和 R_4 之中的另一个具有以下式 (II') 或式 (III) 的结构:

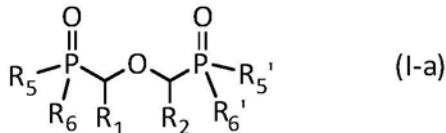


式 (II') 中, R_5' 和 R_6' 各自独立地为 C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基; C_3 - C_8 饱和或不饱和、带支链或不带支链的环烃基; 羟基 -OH; 或烷氧基 -OR', R' 为 C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, 或 C_3 - C_8 饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基,



式 (III) 中, R_7 和 R_8 各自独立地为氢原子, C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, 或 C_3 - C_8 饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基。

2. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中, 所述化合物具有以下具体式 (I-a) 的结构:



其中, R_5 和/或 R_6 为羟基 -OH。

3. 根据权利要求 2 所述的用途, 其中,

R_5 和 R_6 之一为羟基 -OH, R_5 和 R_6 中的另一个为烷氧基 -OR, R 为 C_2 - C_8 直链或支链的烷基, 和 R_5' 和 R_6' 各自独立地为 C_4 - C_{10} 直链或支链的烷基。

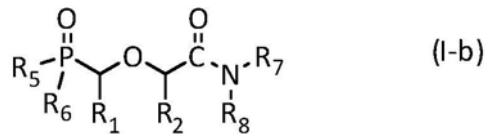
4. 根据权利要求 3 所述的用途, 其中

R_5 和 R_6 之一为羟基 -OH, R_5 和 R_6 中的另一个为烷氧基 -OR, 其中 R 为 C_4 直链或支链的烷基,

和

R₅' 和 R₆' 各自独立地为 C₈ 直链或支链的烷基。

5. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中, 所述化合物具有以下具体式 (I-b) 的结构:



其中, R₅ 和/或 R₆ 为羟基 -OH。

6. 根据权利要求 5 所述的用途, 其中,

R₅ 和 R₆ 之一为羟基 -OH; R₅ 和 R₆ 中的另一个为 C₄-C₁₀ 直链或支链的烷基, 或为 C₂-C₈ 烷氧基 -OR, R 为直链或支链的烷基, 和

R₇ 和 R₈ 各自独立地为 C₄-C₁₀ 直链或支链的烷基。

7. 根据权利要求 6 所述的用途, 其中

R₅ 和 R₆ 之一为羟基 -OH; R₅ 和 R₆ 中的另一个为 C₈ 直链或支链的烷基, 或为 C₄ 烷氧基 -OR, 其中 R 为直链或支链的烷基, 和

R₇ 和 R₈ 各自独立地为 C₈ 直链或支链的烷基。

8. 根据权利要求 2~7 中任一项所述的用途, 其中, R₁ 和 R₂ 各自为氢原子。

9. 根据权利要求 2~7 中任一项所述的用途, 其中, R₁ 和 R₂ 各自为 C₁-C₁₀ 直链或支链的烷基。

10. 根据权利要求 9 所述的用途, 其中, R₁ 和 R₂ 各自为 C₁-C₈ 直链或支链的烷基。

11. 根据权利要求 2~7 中任一项所述的用途, 其中, R₁ 和 R₂ 之一为氢原子且 R₁ 和 R₂ 中的另一个为 C₁-C₁₀ 直链或支链的烷基。

12. 根据权利要求 11 所述的用途, 其中, R₁ 和 R₂ 之一为氢原子且 R₁ 和 R₂ 中的另一个为 C₁-C₈ 直链或支链的烷基。

13. 根据权利要求 11 所述的用途, 其中, R₂ 为氢原子。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中, 所述水相包括至少 0.1 mol/L 的磷酸。

15. 根据权利要求 14 所述的用途, 其中, 所述水相包括 0.2 mol/L 至 8 mol/L 的磷酸。

16. 根据权利要求 15 所述的用途, 其中, 所述水相包括 0.5 mol/L 至 5 mol/L 的磷酸。

17. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中, 通过利用在有机稀释剂中的溶液包括至少 10⁻³ mol/L 所述化合物的有机相的液-液萃取技术进行所述萃取。

18. 根据权利要求 17 所述的用途, 其中, 所述有机相包括在有机稀释剂中的溶液中的 5 × 10⁻³ mol/L 至 1 mol/L 的所述化合物。

19. 根据权利要求 18 所述的用途, 其中, 所述有机相包括在有机稀释剂中的溶液中的 10⁻² mol/L 至 10⁻² mol/L 的所述化合物。

20. 一种用于回收存在于水相中至少一种稀土元素的方法, 所述水相还包括磷酸并且为至少一种稀土元素的天然矿或城市废物矿的浓缩物的磷酸消化溶液, 所述方法包括以下步骤:

a) 通过使所述水相与有机相接触, 然后使所述水相与所述有机相分离来从所述水相中萃取所述至少一种稀土元素, 其中所述有机相包括至少一种如权利要求 1~19 中任一项定义的化合物; 和

b) 通过使步骤a) 结束时获得的有机相与水相接触, 然后使该有机相与该水相分离来从步骤a) 最后获得的有机相中反萃取所述至少一种稀土元素。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中, 在步骤a) 期间, 将至少一种盐加入所述水相中。

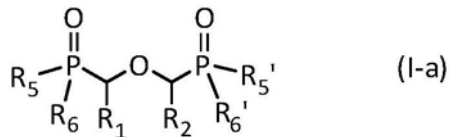
22. 根据权利要求21所述的方法, 其中, 所述至少一种盐为硝酸钠。

23. 根据权利要求21所述的方法, 其中, 盐的摩尔浓度为0.01mol/L至4mol/L。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中, 盐的摩尔浓度为0.05mol/L至3mol/L。

25. 根据权利要求24所述的方法, 其中, 盐的摩尔浓度为0.1mol/L至2mol/L。

26. 以下具体式 (I-a) 的化合物:



其中,

R₁和R₂各自独立地为氢原子, C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, 或C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基,

R₅和R₆之一为羟基-OH; 且R₅和R₆中的另一个为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的环烃基, 羟基-OH, 或烷氧基-OR, 其中R为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基或为C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基, 和

R₅' 和R₆' 各自独立地为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的环烃基, 羟基-OH, 或烷氧基-OR', 其中R' 为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基或为C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基。

27. 根据权利要求26所述的化合物, 其中:

R₅和R₆之一为羟基-OH; 且R₅和R₆中的另一个为烷氧基-OR, 其中R为C₂-C₈直链或支链的烷基, 和

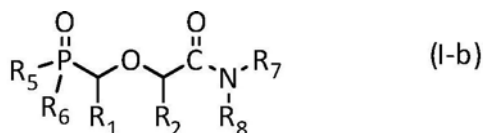
R₅' 和R₆' 各自独立地为C₄-C₁₀直链或支链的烷基。

28. 根据权利要求27所述的化合物, 其中:

R₅和R₆之一为羟基-OH; 且R₅和R₆中的另一个为烷氧基-OR, 其中R为C₄直链或支链的烷基, 和

R₅' 和R₆' 各自独立地为C₈直链或支链的烷基。

29. 以下具体式 (I-b) 的化合物:



其中,

R₁和R₂各自独立地为氢原子, C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, 或C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烃基,

R₅和R₆之一为羟基-OH; 且R₅和R₆中的另一个为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的环烃基, 羟基-OH, 或烷氧基-OR, 其中R为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基或为C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂

环烷基,和

R₇和R₈各自独立地为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、带支链或不带支链的脂环烷基。

30. 根据权利要求29所述的化合物,其中

R₅和R₆之一为羟基-OH;且R₅和R₆中的另一个为C₄-C₁₀直链或支链的烷基,或烷氧基-OR,其中R为C₂-C₈直链或支链的烷基,和

R₇和R₈各自独立地为C₄-C₁₀直链或支链的烷基。

31. 根据权利要求30所述的化合物,其中

R₅和R₆之一为羟基-OH;且R₅和R₆中的另一个为C₈的直链或支链烷基,或烷氧基-OR,其中R为C₄直链或支链的烷基,和

R₇和R₈各自独立地为C₈直链或支链的烷基。

新颖化合物从含磷酸的水溶液中选择性萃取稀土元素的用途 及相关萃取方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从存在稀土元素的酸性水相中萃取所述稀土元素的领域。

[0002] 更具体地,本发明涉及至少一种具体化合物作为萃取剂用于从存在稀土元素的酸性水相中萃取至少一种所述稀土元素的用途。

[0003] 本发明还涉及一种用于回收存在于酸性水相中的至少一种稀土元素的方法,所述方法利用了这种具体化合物。

[0004] 可萃取或回收所述稀土元素的酸性水相是包括磷酸的水溶液。这种水溶液可尤其是由包括所述至少一种稀土元素的矿物或废物的浓缩物的酸消化得到的溶液。

[0005] 着眼于对存在于天然矿物和/或工业废物中的稀土元素的再利用,本发明尤其发现在处理天然矿物和/或工业废物中的应用。

[0006] 本发明最后涉及用于以上提及的用途中的特定具体化合物。

背景技术

[0007] 稀土元素集合了具有相关特性为特征的金属,即,钪(Sc)、钇(Y)和全部镧系金属,后者对应于门德列夫元素周期表中具有原子序数在57(镧(La))到71(镥(Lu))范围内的化学元素。

[0008] 稀土元素通常划分为两类:铈稀土或轻稀土,其集合了Sc、Y和从镧(La)到铈(Nd)的范围内的金属,以及重稀土或钇族,其集合了从镨(Pm)到镥(Lu)范围内的金属。

[0009] 稀土元素的相关性质与其电子结构特别相关,特别是其4f电子亚层的特异性,其能够进行许多光学转变并赋予它们特定的磁性和催化性质。鉴于这些显著的特性,稀土元素被用于诸如激光、永磁体、电池或低耗灯泡等众多高科技应用中。

[0010] 因此,稀土元素成为所谓的“技术”金属的一部分,其供应是战略性的,但也受到全球对这些特定金属需求增长的影响的威胁。

[0011] 在稀土的来源中,可以列举氟碳铈矿硬岩沉积物以及独居石和磷钇矿的冲积矿床。除了这些含有最高浓度稀土元素的矿石外,还可以列举其他矿石,如磷矿石或磷灰石(apatite),这些确为贫镧系元素的矿石,但其开采和处理在未来可能有利可图。在本说明书的其余部分中,已经列举的并含有或多或少的稀土的矿用“天然矿”表示。

[0012] 由于稀土元素也非常广泛地存在于技术设备中,因此通过回收来源于这种设备,特别是电气和电子设备废物(称为“EEEW”或“3EW”)中的工业废物的再利用提供了稀土的非常规的和替代的来源。在本说明书的其余部分中,含有稀土元素的这些工业废物通过表述“工业矿”来表示。

[0013] 目前用于从这些天然矿或工业矿中回收稀土元素的方法有将事先研磨的矿用酸剂或碱剂进行化学处理以获得矿物浓缩物。

[0014] 该矿物浓缩物随后进行化学消化以使其中所含的稀土元素溶液化。该化学消化常规地用硝酸、硫酸、磷酸或替代的盐酸中的一种或多种酸剂来进行。

[0015] 因此获得的所说的“酸消化溶液”随后基于液-液萃取技术进行湿法冶金处理,这种技术是将由这种酸消化溶液构成的水相与包括一种或多种萃取剂的有机相接触,以获得稀土元素的萃取物,这样的萃取已较好地兼具高效性和选择性。

[0016] 工业上用于稀土元素萃取的萃取剂中可列举的有双-(2-乙基己基)磷酸(或HDEHP)、2-乙基己基-2-乙基己基膦酸(或HEHEHP)以及三-正-丁基磷酸酯(或TBP),TBP是迄今最常用的萃取剂。

[0017] 除了HDEHP能够萃取存在于强酸性($\text{pH}<1$)水相中的稀土,而HEHEHP能够萃取存在于具有 $2<\text{pH}<3$ 的酸性水相酸中的稀土元素的事实之外,这三种萃取剂,HDEHP、HEHEHP和TBP的特征是选择性萃取对应于原子序数为61或更大(最大71)的镧系元素中的重镧系元素。

[0018] 因此,使用这种萃取剂不能萃取所有的稀土元素,而只能萃取重稀土元素。此外,HDEHP和HEHEHP萃取剂的使用利用在水相中存在的特定浓度间隔的酸。

[0019] 最近S.Ansari等人出版的(“Chemistry of Diglycolamides:Promising Extractants for Actinide Partitioning”,Chemical Reviews,2012,112,1751-1772),在本说明书末尾引用为[1]的文献描述了二甘酰胺(或DGA)的用途,其中N,N,N',N'-四正辛基二甘酰胺(或TODGA),作为适用于萃取含有硝酸的水相中的镧系元素和锕系元素的化合物。

[0020] 然而,公开出版物[1]报道,用TODGA萃取可导致第三相的形成,这对于工业规模的萃取的实施是完全无法接受的。为补救第三相的形成,公开出版物[1]建议将TODGA与相调节剂(在这种情况下为TBP)联合使用。因此,在这种配置中,不再是一种而是两种萃取剂。而且,这样的具有两种萃取剂的系统,显然需要确定这两种萃取剂的最佳比例,这明显比仅有一种萃取剂的系统要更难以管理。

[0021] 在甚至更近期的H.Narita等(“Separation of Rare Earth Elements from Base Metals in Concentrated HNO_3 , H_2SO_4 and HCl Solutions with Diglycolamide”,Solvent Extraction Research and Development,Japan,2013,20,115-121)引用为[2]的公开出版物中,作者描述了N,N'-二甲基-N,N'-二正辛基二甘酰胺(或MODGA)作为存在于水溶液中的铈Nd(III)和镝Dy(III)的萃取剂的用途,所述水溶液还包括铁Fe(III)、镍Ni(II)和摩尔浓度在 0.1mol/L - 7mol/L 之间的不同浓度的硝酸、盐酸或替代的硫酸。根据公开出版物[2]中提供的实验结果,在包括硝酸的水溶液中获得了相对于Fe和Ni的萃取,对Nd和Dy的萃取是最有效的和最有选择性的。

[0022] 虽然从公开出版物[1]和[2]中知晓了用二甘酰胺类化合物从酸性水相中萃取稀土元素,但是仅明示了从包括盐酸、硫酸或描述更多的硝酸的水相中的萃取。

[0023] 然而,并且如下文实施例8中所示,发明人已经观察到出版物[1]中所公开的其中TODGA作为萃取剂且萃取在含硝酸的水相中进行的萃取性能,并不转化至从含磷酸的水相中进行萃取。

[0024] 基于这样的观察,本发明人设定其目标为:提供新的一类萃取剂,所述萃取剂对全部或部分稀土元素有极好的亲和性,并因而能用于从包括作为酸的磷酸(而不是硝酸、盐酸或硫酸)的酸性水相中萃取至少一种稀土元素,其中所述酸性水相中存在这种或这些稀土元素。

[0025] 利用这种新的一类萃取剂的萃取必须是能够萃取水相中存在的稀土元素的主要

部分,或者相反,例如根据其原子序数,萃取这些稀土元素中的一些。用这些萃取剂的萃取还必须相对于同样可能存在于所述酸性水相中的除稀土元素之外的元素,对稀土元素具有选择性。

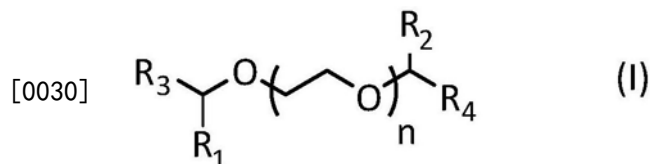
[0026] 本发明人还将其目标设定为:这样的萃取能够有利地用于具有尽可能宽的磷酸浓度间隔的水相中。

[0027] 本发明人进一步将其目标设定为:这样的萃取能有利地用单一萃取剂实施,并不会形成第三相,因而使得将相应的萃取方法有利地转移至工业规模成为可能。

发明内容

[0028] 前述及其他目的,首先,通过至少一种具体化合物作为萃取剂用于从水相萃取至少一种稀土元素来实现,所述至少一种稀土元素存在于所述水相中,所述水相进一步包括磷酸。

[0029] 其用途为本发明主题的这种具体化合物是以下通式(I)所示的化合物:

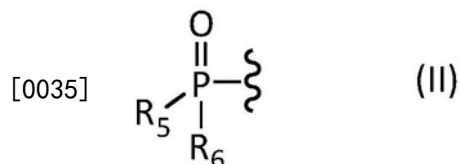


[0031] 其中,

[0032] n为等于0、1或2的整数,

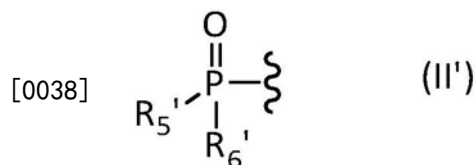
[0033] R₁和R₂各自独立地为氢原子,C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基,

[0034] R₃和R₄之一具有以下式(II)的结构:

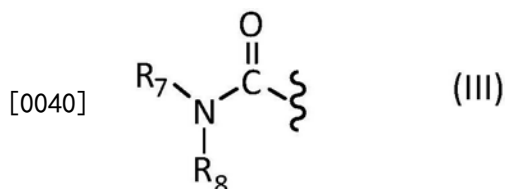


[0036] 其中,R₅和R₆各自独立地为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的环烷基,羟基-OH,或烷氧基-OR,其中R为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基或为C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基,和

[0037] R₃和R₄之中的另一个具有以下式(II')或式(III)的结构:



[0039] 式(II')中,R₅'和R₆'各自独立地为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的环烷基,羟基-OH,或烷氧基-OR',其中R'为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基或为C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基,



[0041] 式(III)中, R_7 和 R_8 各自独立地为氢原子, C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基, 或 C_3 - C_8 饱和或不饱和、可选支链的脂环烃基。

[0042] 在前文及下文中:

[0043] “ C_1 - C_{12} 饱和或不饱和、直链或支链的脂族烃基”意为包括总共为1到12个碳原子的, 具有直链或支链的任何烷基、烯基或炔基基团;

[0044] “ C_3 - C_8 饱和或不饱和、可选支链的脂环烃基”是指包括至少一个环的任何非芳香烃基, 所述环包括3至8个碳原子, 所述环可以是饱和的, 或相反, 可以是包括一个或多个不饱和部分, 这个或这些环还可以是支链的, 所述支链因而包括1至6个碳原子。因此, 这个基团可尤其为环烷基(环丙基、环戊基、环己基等)、环烯基(环丙烯基、环戊烯基、环己烯基等)或替代地为环炔基;

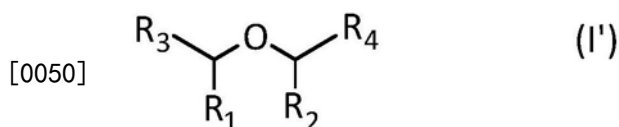
[0045] “ C_3 - C_8 饱和或不饱和、可选支链的环烃基”是指前段定义的包括至少一个环的任何非芳香烃基, 以及包括至少一个环的任何芳香烃基, 所述环包括3至8个碳原子, 并满足具有 $4n+2$ 个离域 π 电子数的胡克芳香性规则。这个或这些环还可以是支链的, 所述支链因而包括1至6个碳原子。因此, 这个基团可显然为环烷基、环烯基、环炔基或替代地为诸如苯基或苄基的环芳基。

[0046] 此外, 用于定义间隔的表述“……至……”, 并用于本申请的其他部分, 应理解为不仅定义了所述间隔之间的数值, 也定义了所述间隔边界的数值。

[0047] 实际上, 本发明惊奇地并且是未预料到地观察到, 使用上述式(I)的化合物能够有效且选择性地从还包括磷酸的水溶液中萃取存在的至少一种稀土元素, 并且有利地萃取存在的至少一种镧系元素。

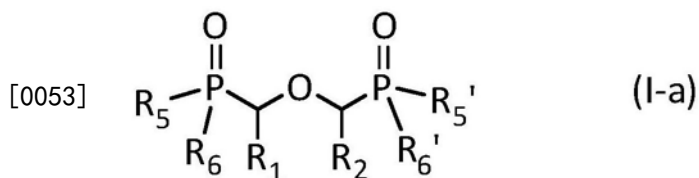
[0048] 此外, 虽然上述通式(I)的一些化合物已经用于萃取测试, 如在所引用的M. Iqbal等的公开出版物[3] (“Synthesis and evaluation of ligands with mixed amide and phosphonate, phosphin oxide, and phosphonothioate sites for An(III)/Ln(III) extraction”, New J. Chem., 2012, 36, 2048-2059)中所报道的, 但是这些萃取是在类似于公开出版物[1]和[2]中所描述的条件下去进行的, 即, 从包括硝酸而不是磷酸的水相中萃取。

[0049] 在有利的方式中, 其用途为本发明主题的通式(I)的化合物是其中 $n=0$ 的以下通式(I')的化合物:



[0051] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 如上所定义。

[0052] 在第一更具体有利的方式中, 本发明涉及以下具体通式(I-a)的化合物的用途:



[0054] 其中, R₁、R₂、R₅、R₆、R₅'和R₆'如上所定义,具体地, R₅和/或R₆为羟基-OH。

[0055] 在优选的方式中,在以上具体式(I-a)中:

[0056] R₅和R₆之一为羟基-OH, R₅和R₆中的另一个为烷氧基-OR,其中R为C₂-C₈、有利地为C₄的直链或支链的烷基,和

[0057] R₅'和R₆'各自独立地为C₄-C₁₀、有利地为C₈的直链或支链的烷基。

[0058] 具体式(I-a)的化合物,其中R₅、R₆、R₅'和R₆'如上所定义,对应于包括磷酸酯基团-PO(OH)(OR)和氧化膦基团-POR₅'R₆'的双官能化合物。

[0059] 在仍优选的方式中,在上述具体式(I-a)中,并根据第一替代的实施方式, R₁和R₂各自为氢原子。

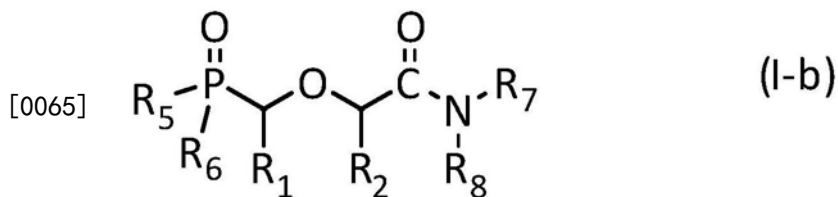
[0060] 如下实施例9中所证实的,使用这种包括亚磷酸酯基团和氧化膦基团且R₁=R₂=H的双官能化合物能够无论是相对于低原子序数的稀土元素(如La、Nd、Gd和Dy)还是杂质(以Fe存在于所有实施例中),以有效且特异选择性的方式萃取重稀土元素(如镱Yb),而不考虑磷酸浓度。

[0061] 在仍优选的方式中,在上述具体式(I-a)中,并根据第二替代的实施方式, R₁和R₂中的至少一个为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0062] 因此,根据该第二替代的实施方式的第一方面,在上述具体式(I-a)中, R₁和R₂各自为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0063] 因此,根据该第二替代的实施方式的第二方面,在上述具体式(I-a)中, R₁和R₂中的一个为氢原子且R₁和R₂中的另一个为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0064] 在第二更具体有利的方式中,本发明涉及以下具体式(I-b)的化合物的用途:



[0066] 其中, R₁、R₂、R₅、R₆、R₇和R₈如上所定义,具体地, R₅和/或R₆为羟基-OH。

[0067] 在优选的方式中,在以上具体式(I-b)中:

[0068] R₅和R₆之一为羟基-OH, R₅和R₆中的另一个为C₄-C₁₀、有利地为C₈的直链或支链的烷基,或烷氧基-OR,其中R为C₂-C₈、有利地为C₄的直链或支链的烷基,和

[0069] R₇和R₈优选各自独立地为C₄-C₁₀、有利地为C₈的直链或支链的烷基。

[0070] 因此,在R₅和R₆其中之一为羟基-OH、R₅和R₆中的另一个为以上具体限定的直链或支链的烷基,且R₇和R₈如上所限定的情况下,具体式(I-b)的化合物,对应于包括亚磷酸酯基团-PO(OH)R₆或-PO(OH)R₅和酰胺基团-COR₇R₈的双官能化合物。

[0071] 在其中R₅和R₆之一为羟基-OH、R₅和R₆中的另一个为以上具体限定的烷氧基-OR,且R₇和R₈如上所限定的情况下,具体式(I-b)的化合物,对应于包括磷酸酯基团-PO(OH)(OR)和

酰胺基团-COR₇R₈的双官能化合物。

[0072] 仍然在优选的方式中,在上述具体式(I-b)中,并根据第一替代的实施方式,R₁和R₂各自为氢原子。

[0073] 如下文在实施例11和12中所证实的,使用这种包括磷酸酯基团和酰胺基团且R₁=R₂=H的双官能化合物,能够以成组的方式萃取全部被测试的重稀土元素(Gd、Dy和Yb)以及特定的轻稀土元素(Nd,但不是La),而无论水相中磷酸的浓度如何,进一步地,对Yb的萃取相对于杂质(Fe)具有特定选择性。

[0074] 仍然在优选的方式中,在上述具体式(I-b)中,且根据第二替代的实施方式,R₁和R₂中至少一个为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0075] 因此,根据该第二替代实施方式的第一方面,在上述具体式(I-b)中,R₁和R₂各自为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0076] 根据该第二替代实施方式的第二方面,在上述具体式(I-b)中,R₁和R₂中的一个为氢原子且R₁和R₂中的另一个为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0077] 根据该第二替代实施方式的第二方面,本发明的主题为其用途的具体式(I-b)的化合物可包括在所述磷酸酯基团(该情况下R₂=H)一侧或者在酰胺基团一侧(该情况下R₁=H)相对于醚的α位点的支链。

[0078] 根据该第二方面,具体式(I-b)的化合物可有利地为其中R₂为氢原子的化合物。

[0079] 典型地,且对于已描述的内容,具有通式(I)的化合物,特别是具有具体式(I-a)和(I-b)的化合物,根据本发明作为萃取剂用于从水相中萃取至少一种稀土元素,其中所述至少一种稀土元素存在于所述水相中,所述水相还包括磷酸。

[0080] 根据本发明有利的替代实施方式,所述水相是通常用一种或多种无机酸得到的对包括所述至少一种稀土元素的天然矿或城市废物矿的浓缩物的酸性消化溶液。在该酸性消化溶液中磷酸的存在是使用了磷酸作为上述无机酸的结果和/或是由这样的酸的前体(如天然磷酸盐)的存在而原位形成的结果。

[0081] 应该记得,城市废物矿主要来源于诸如电气和电子设备废物(3EW)的工业废物的回收。

[0082] 根据本发明的另一个有利的替代实施方式,所述水相包括至少0.1mol/L、有利地0.2mol/L至8mol/L,和优选地0.5mol/L至5mol/L的磷酸。

[0083] 根据本发明另一有利的替代实施方式,所述萃取通过液-液萃取技术进行,这是使该包括稀土元素(有利地镧系元素)和磷酸的水相与包括一种或多种前述化合物(优选这些化合物中的单一化合物)的有机相相接触的技术。

[0084] 根据本发明另一有利的替代实施方式,该液-液萃取通过包括所述化合物在有机稀释剂中的溶液浓度为至少10⁻³mol/L、有利地5×10⁻³mol/L至1mol/L、和优选地10⁻²mol/L至10⁻¹mol/L的有机相的方式进行。

[0085] 所述有机稀释剂有利地为脂族类型,可尤其为正十二烷、氢化四丙烯(hydrogenated tetrapropylene,HTP)、煤油或异石蜡烃(如由Total公司出售的Isane®IP 185)。

[0086] 本发明其次还涉及回收水相中存在的至少一种稀土元素,有利地至少一种镧系元素的方法,所述水相进一步包括磷酸。

[0087] 根据本发明,该回收方法包括以下步骤:

[0088] a) 通过使所述水相与包括以上定义的至少一种化合物的有机相接触,然后使所述水相与所述有机相分离来从所述水相中萃取所述至少一种稀土元素,有利地至少一种镧系元素;和

[0089] b) 通过使步骤a) 结束时获得的有机相与水相接触,然后使所述有机相与所述水相分离来反萃取步骤a) 结束时获得的有机相中存在的所述至少一种稀土元素,有利地存在的至少一种镧系元素。

[0090] 在根据本发明的该方法的步骤a) 中,存在于所述有机相中的所述化合物是如上定义的化合物,规定所述化合物的有利特征是可以单独或组合使用。

[0091] 以相同的方式,在根据本发明的方法的步骤a) 期间所用的水相和有机相可如上述关于所用的化合物的用途中的定义,并可具有以上对这些水相和有机相描述的单独或组合的有利特征。

[0092] 在根据本发明的方法的有利替代实施方式中,步骤a) 期间,向水相中加入至少一种盐,如硝酸或硫酸的碱金属或碱土金属的盐,这能增加所述水溶液的离子强度。

[0093] 这种盐的引入具有增加对全部稀土元素的萃取性能的效果(见下文的实施例11和12)。

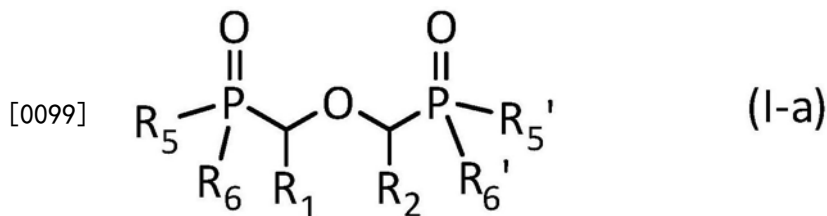
[0094] 这样的盐可尤其选自硝酸钠、硝酸锂或硝酸钾。所述盐有利地为硝酸钠。

[0095] 水相中盐的摩尔浓度为0.01mol/L至4mol/L,有利地0.05mol/L至3mol/L,优选0.1mol/L至2mol/L。

[0096] 在根据本发明的方法的替代的有利实施方式中,在步骤a) 期间所用的水相是用磷酸得到的对包括所述至少一种稀土元素的天然矿或城市废物矿的浓缩物的酸性消化溶液。

[0097] 本发明第三涉及具体化合物,据本发明人所知,它们迄今还未被描述过。

[0098] 在第一方式中,根据本发明的化合物具有以下具体式(I-a):



[0100] 其中

[0101] R₁和R₂各自独立地为氢原子,C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基,

[0102] R₅和R₆之一为羟基-OH;R₅和R₆中的另一个为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的环烷基,羟基-OH或烷氧基-OR,其中R为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基或为C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基,和

[0103] R₅'和R₆'各自独立地为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的环烷基,羟基-OH,或烷氧基-OR',其中R'为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基或为C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基。

[0104] 在优选的方式中,以上具体式(I-a)中:

[0105] R₅和R₆中的一个为羟基-OH,R₅和R₆中的另一个为烷氧基-OR,其中R为C₂-C₈、有利地

为C₄的直链或支链的烷基,和

[0106] R₅'和R₆'各自独立地为C₄-C₁₀、有利地为C₈的直链或支链的烷基。

[0107] 如之前已指出的,具体式(I-a)的化合物,其中R₅、R₆、R₅'和R₆'如上所定义,对应于包括磷酸酯基团-PO(OH)(OR)和氧化磷基团-POR₅'R₆'的双官能化合物。

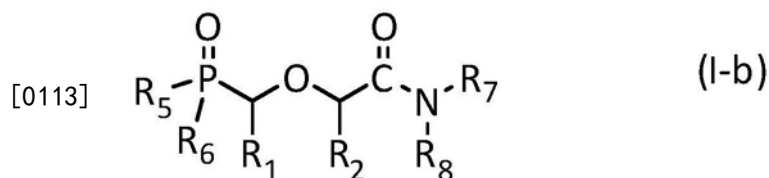
[0108] 在仍优选的方式中,在上述具体式(I-a)中,并根据第一替代的实施方式,R₁和R₂各自为氢原子。

[0109] 在仍优选的方式中,在上述具体式(I-a)中,并根据第二替代的实施方式,R₁和R₂中的至少一个为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0110] 因此,根据该第二替代的实施方式的第一方面,在上述具体式(I-a)中,R₁和R₂各自为C₁至C₁₀、有利地C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0111] 根据该第二替代的实施方式的第二方面,在上述具体式(I-a)中,R₁和R₂中的一个为氢原子且R₁和R₂中另一个为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0112] 在第二方式中,根据本发明的化合物具有以下具体式(I-b):



[0114] 其中

[0115] R₁和R₂各自独立地为氢原子,C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基,

[0116] R₅和R₆之一为羟基-OH;R₅和R₆中的另一个为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的环烷基,羟基-OH或烷氧基-OR,其中R为C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基或为C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基,和

[0117] R₇和R₈各自独立地为氢原子,C₁-C₁₂饱和或不饱和、直链或支链的脂族烷基,或C₃-C₈饱和或不饱和、可选支链的脂环烷基。

[0118] 在优选的方式中,在以上具体式(I-b)中,R₅和R₆为:

[0119] R₅和R₆之一为羟基-OH;R₅和R₆中的另一个为C₄-C₁₀、有利地为C₈的直链或支链的烷基,或烷氧基-OR,其中R为C₂-C₈、有利地为C₄的直链或支链的烷基,和

[0120] R₇和R₈优选各自独立地为C₄-C₁₀、有利地为C₈的直链或支链的烷基。

[0121] 因此,如前述已指出的,具体式(I-b)的化合物可对应于双官能化合物,所述双官能化合物:

[0122] 在其中R₅和R₆之一为羟基-OH、R₅和R₆中的另一个为以上具体限定的烷基的情况下,包括亚磷酸酯基团-PO(OH)R₆或-PO(OH)R₅,和酰胺基-COR₇R₈,

[0123] 或,在其中R₅和R₆之一为羟基-OH、R₅和R₆中的另一个为以上具体限定的烷氧基-OR的情况下,包括磷酸酯基团-PO(OH)(OR)和酰胺基-COR₇R₈。

[0124] 仍然在优选的方式中,在上述具体式(I-b)中,根据第一替代的实施方式,R₁和R₂各自为氢原子。

[0125] 仍然在优选的方式中,在上述具体式(I-b)中,根据第二替代的实施方式,R₁和R₂中至少一个为C₁至C₁₀、有利地为C₁至C₈的直链或支链的烷基。

[0126] 因此并根据该第二替代实施方式的第一方面,在上述具体式(I-b)中, R_1 和 R_2 各自为 C_1 至 C_{10} 、有利地为 C_1 至 C_8 的直链或支链的烷基。

[0127] 根据该第二替代实施方式的第二方面,在上述具体式(I-b)中, R_1 和 R_2 中的一个为氢原子且 R_1 和 R_2 中的另一个为 C_1 至 C_{10} 、有利地为 C_1 至 C_8 的直链或支链的烷基。

[0128] 根据该第二替代实施方式的第二方面,本发明的主题为其用途的具体式(I-b)的化合物可包括在所述磷酸酯基团(该情况下 $R_2=H$)一侧或者在酰胺基团一侧(该情况下 $R_1=H$)相对于醚的 α 位点的支链。

[0129] 根据该第二方面,具体式(I-b)的化合物可有利地为其中 R_2 为氢原子的化合物。

[0130] 本发明的其他特点和优点将通过阅读以下实施例变得更清楚,所述实施例涉及根据本发明的化合物的合成以及证实这些化合物从包括磷酸且存在稀土元素的水溶液中萃取全部或部分稀土元素的能力的测试。

[0131] 需说明的是这些实施例仅用于说明本发明的对象的目的,而不构成对所述对象的任何情况下的限制。

具体实施方式

[0132] 实施例

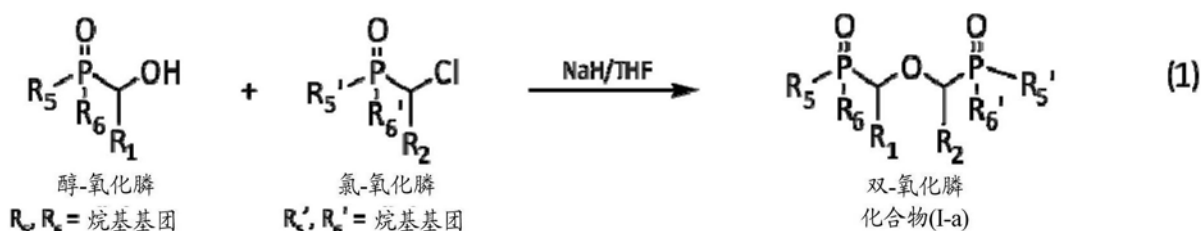
[0133] 根据本发明的化合物的合成

[0134] 实施例1:双氧化磷的合成

[0135] 在四氢呋喃(THF)中,在氢化钠(NaH)存在下,根据Williamson反应,用醇-氧化磷(alcohol-phosphine oxide)和氯-氧化磷(chloride-phosphine oxide)进行该合成。

[0136] 相应的反应如下,记为(1):

[0137]



[0138] 更具体地,在此该合成的目标是对应于式(I-a)的化合物中 $R_1=R_2=H$ 和 $R_5=R_6=R_5'=R_6'=n-C_8H_{17}$ =正辛基(以下缩写为“Oct”)的双-二辛基氧化磷。

[0139] 通过以下反应(2)的实施获得双-二辛基氧化磷:

[0140]



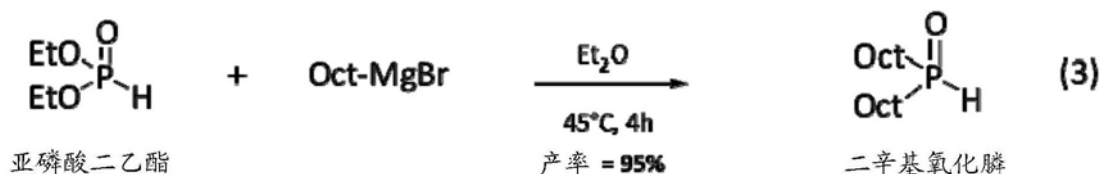
[0141] 1.1 1-(羟甲基)-二辛基氧化磷的合成

[0142] 由二辛基氧化磷进行1-(羟甲基)-二辛基氧化磷的合成,该二辛基氧化磷本身则由亚磷酸酯合成。

[0143] 1.1.1二辛基氧化膦的合成

[0144] 二辛基氧化膦由亚磷酸二乙酯根据以下反应(3)合成:

[0145]



[0146] 用于实施反应(3)的操作方法如下:在0℃、搅拌下向2mol/L的正辛基溴化镁(记为Oct-MgBr)的乙醚悬浮液(100mL,即约3当量)中逐滴加入亚磷酸二乙酯(1当量,即,13.5g或70mmol)。全部加入后,缓慢将混合物升至室温,随后至45℃下4小时。接着,在0℃逐滴加入25%的硫酸H₂SO₄水溶液以酸化所述混合物。一旦停止冒泡,向混合物中加入等量的水和等量的乙醚。接着,分离有机相,并依次用10%的碳酸钾K₂CO₃溶液(2次)、水(2次)和随后用盐水(2次)洗涤所述有机相。随后用硫酸钠Na₂SO₄干燥有机相、过滤并浓缩以获得白色粉末状二辛基氧化膦(95%产率)。

[0147] 该二辛基氧化膦的特征数据如下:

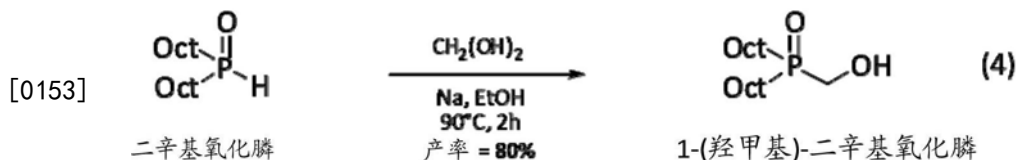
[0148] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.38 (d, 1H, P-H); 1.82-1.53 (m, 8H, CH₂-CH₂-P);

[0149] 1.41-1.22 (m, 20H, CH₂); 0.85 (m, 6H, CH₃);

[0150] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm): 35.3。

[0151] 1.1.2 1-(羟甲基)-二辛基氧化膦的合成

[0152] 根据以下反应(4), 1-(羟甲基)-二辛基氧化膦由之前获得的二辛基氧化膦(见1.1.1段)合成:



[0154] 用于实施反应(4)的操作方法如下:在搅拌下,向二辛基氧化膦(1当量)的乙醇溶液(0.5mol/L)中加入钠Na(事先在甲醇中活化),随后加入多聚甲醛(1.2当量)。接着,使混合物回流(80℃)2小时。随后蒸干溶剂。然后将混合物溶于二氯甲烷(DCM)中,然后用水(2次)和盐水(2次)洗涤。有机相经Na₂SO₄干燥、过滤并浓缩,得到非常粘稠的油状的1-(羟甲基)-二辛基氧化膦(80%产率)。

[0155] 1-(羟基甲基)-二辛基氧化膦的特征数据如下:

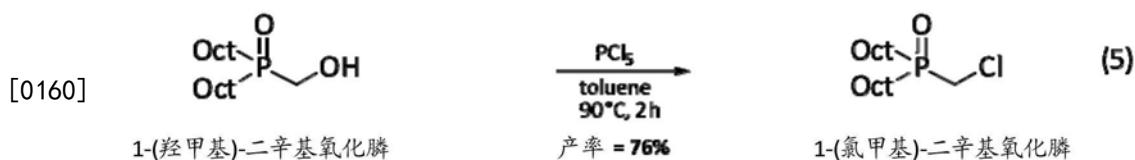
[0156] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.89 (s, 2H, CH₂-OH); 1.80-1.72 (m, 4H, CH₂-P);

1.64-1.55 (m, 4H, CH₂-CH₂-P); 1.42-1.27 (m, 20H, CH₂); 0.90 (m, 6H, CH₃);

[0157] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm): 49.1。

[0158] 1.21-(氯甲基)二辛基氧化膦的合成

[0159] 根据以下反应(5), 1-(氯甲基)二辛基氧化膦由之前获得的1-(羟甲基)-二辛基氧化膦(见1.1.2段)合成:



[0161] 用于实施反应(5)的操作方法如下:在0℃、搅拌下向1-(羟甲基)二辛基氧化膦(1当量)的无水甲苯溶液(0.5mol/L)中分小份加入五氯化磷PCl₅(2当量)。全部加入后,缓慢将混合物放到室温下,随后回流(110℃)2小时。随后通过在0℃逐滴加入水来中和过量的PCl₅。一旦停止冒泡,加入等于甲苯体积一半量的水,并搅拌混合物10分钟。随后分离有机相,并用氢氧化钠NaOH溶液(0.5M)和盐水洗涤。随后在Na₂SO₄上干燥、过量并浓缩以获得粘稠油状的1-(氯甲基)二辛基氧化膦(76%产率)。

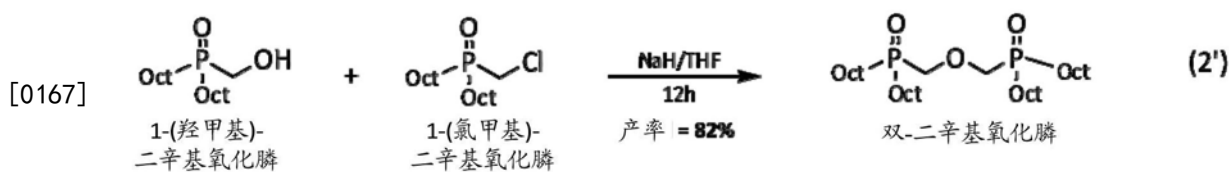
[0162] 该1-(氯甲基)二辛基氧化膦的特征数据如下:

[0163] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3.58 (d, 2H, J = 8Hz, CH₂-Cl) ; 1.91-1.82 (m, 4H, CH₂-P) ; 1.74-1.56 (m, 4H, CH₂-CH₂-P) ; 1.48-1.26 (m, 20H, CH₂) ; 0.90 (m, 6H, CH₃) ;

[0164] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 49.3。

[0165] 1.3双-二辛基氧化膦的合成

[0166] 根据以下反应(2'),通过之前合成的1-(羟甲基)-二辛基氧化膦和1-(氯甲基)二辛基氧化膦(分别见以上1.1和1.2段)来合成双-二辛基氧化膦:



[0168] 用于实施反应(2')的操作方法如下:向氢化钠NaH(4当量,事先用戊烷洗涤2次)的无水THF悬浮液(1mol/L)中逐滴加入1-(羟甲基)-二辛基氧化膦的THF溶液(1当量,0.5mol/L)。全部加入后,搅拌混合物1小时,随后逐滴加入由1-(氯甲基)二辛基氧化膦(1.2当量)形成的THF溶液。然后搅拌混合物12小时。随后在0℃逐滴加入盐酸HCl(3M)溶液以酸化所得粗品。接着蒸干溶剂。粗品溶于乙酸乙酯中,然后用HCl(3M)(2次)和水(2次)洗涤。有机相在Na₂SO₄上干燥、过滤并在旋转蒸发仪中浓缩。所得粗产物接着在乙酸乙酯中重结晶以纯化,获得白色粉末状的双-二辛基氧化膦(82%产率)。

[0169] 双-二辛基氧化膦的特征数据如下:

[0170] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3.90 (d, 4H, J = 6.4Hz, CH₂-O) ; 1.78-1.57 (m, 16H, CH₂-CH₂-P) ; 1.42-1.27 (m, 40H, CH₂) ; 0.90 (m, 12H, CH₃) ;

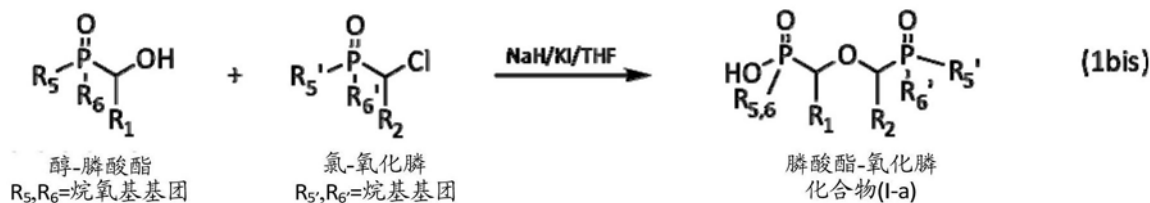
[0171] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 46.1。

[0172] 实施例2:磷酸酯-氧化膦的合成

[0173] 在四氢呋喃(THF)中,在氢化钠(NaH)和碘化钾(KI)存在下,根据Williamson反应,用醇-磷酸酯(alcohol-phosphonate)和氯-氧化膦(chloride-phosphine oxide)进行该合成。

[0174] 相应的反应如下,记为(1bis),具体地,R₅和R₆中的烷氧基基团之一水解:

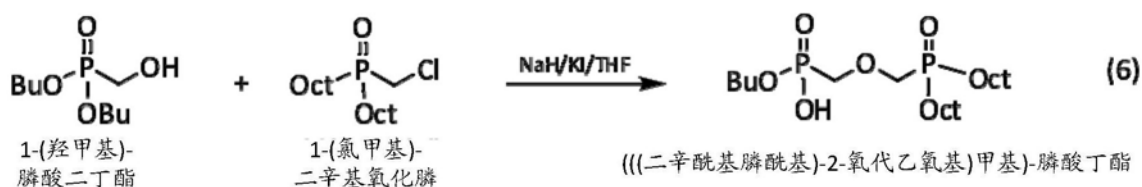
[0175]



[0176] 更具体地,在此该合成的目标是对应于式(I-a)的化合物中 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ 和 R_5 和 R_6 之一为 $-\text{OH}$ 且 R_5 和 R_6 中的另一个为 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (以下缩写为“BuO”)且 $\text{R}_5' = \text{R}_6' = \text{正辛基}$ (以下缩写为“Oct”)的(((二辛酰基磷酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基)-磷酸丁酯(butyl(((diocanoylphosphoryl)-2-oxoethoxy)methyl)-phosphonate)。

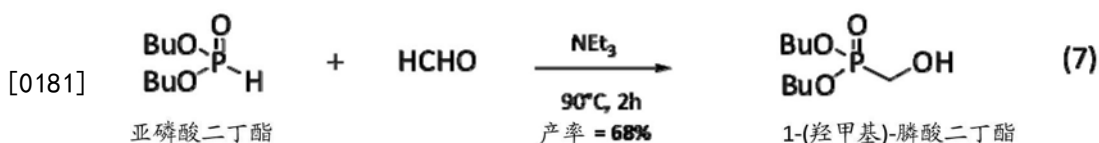
[0177] 通过以下反应(6)的实施获得(((二辛酰基磷酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基)-磷酸丁酯:

[0178]



[0179] 2.1 1-(羟甲基)-磷酸二丁酯的合成

[0180] 由亚磷酸酯(在本实施例情况下是亚磷酸二丁酯)根据以下反应(7)来合成1-(羟甲基)-磷酸二丁酯:



[0182] 用于实施反应(7)的操作方法如下:使在三乙胺 NEt_3 中的亚磷酸二丁酯(1当量)和甲醛(1.2当量)的混合物在搅拌下回流(90°C)2小时。随后蒸干三乙胺。粗品溶于DCM中并随后用饱和 NaHCO_3 溶液(2次)和盐水(2次)洗涤。有机相在 Na_2SO_4 上干燥,随后在旋转蒸发仪中浓缩。过量的甲醛在减压的烘箱中蒸馏掉。所得粗品接着通过快速色谱法在硅胶柱(洗脱液:环己烷/乙酸乙酯,从100/50到50/100, v/v)上纯化,以获得粘稠油状的1-(羟甲基)-磷酸二丁酯(68%产率)。

[0183] 该1-(羟甲基)-磷酸二丁酯的特征数据如下:

[0184] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 4.84 (s, 1H, OH); 4.14-4.08 (m, 2H, O- CH_2); 3.92 (d, 4H, $\text{J} = 6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-OH}$); 1.71-1.64 (m, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 1.47-1.37 (m, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 0.95 (t, 6H, $\text{J} = 7.4\text{Hz}$, CH_3);

[0185] $^{31}\text{P NMR}$ (160MHz, CDCl_3) δ (ppm): 24.5。

[0186] 2.2 1-(氯甲基)二辛基氧化磷的合成

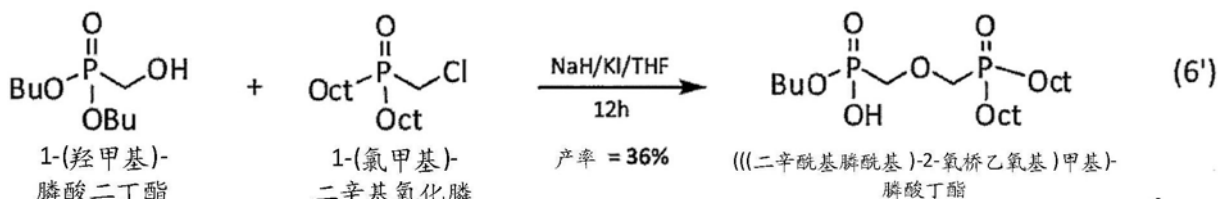
[0187] 根据以下反应(5)以及以上在1.2段描述的操作方法来合成1-(氯甲基)二辛基氧化磷。

[0188] 2.3(((二辛酰基磷酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基)-磷酸丁酯的合成

[0189] (((二辛酰基磷酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基)-磷酸丁酯的合成通过之前合成的1-

(羟甲基)-磷酸二丁酯与1-(氯甲基)二辛基氧化膦(分别参见以上2.1和1.2段)的反应,根据以下反应(6')得到:

[0190]



[0191] 用于实施反应(6')的操作方法如下:

[0192] 在碘化钾KI(1当量)的存在下,向氢化钠NaH(4当量,事先用戊烷洗涤2次)的无水THF悬浮液(1mol/L)中逐滴加入1-(羟甲基)-磷酸二丁酯的THF溶液(1当量,0.5mol/L)。全部加入后,搅拌混合物1小时,随后逐滴加入由1-(氯甲基)二辛基氧化膦(1.2当量)在THF中形成的溶液。接着搅拌混合物12小时。随后在0℃逐滴加入盐酸HCl(3M)溶液以酸化所得粗品。接着蒸干溶剂。粗品溶于乙酸乙酯中,然后用HCl(3M)(2次)和水(2次)洗涤。有机相在Na₂SO₄上干燥、过滤并在旋转蒸发仪中浓缩。所得粗产物接着在乙酸乙酯中重结晶以纯化,获得白色粉状形式的(((二辛酰基膦酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基)-磷酸丁酯(36%产率)。

[0193] (((二辛酰基膦酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基)-磷酸丁酯的特征数据如下:

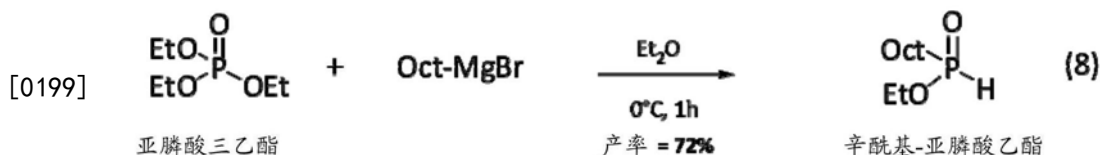
[0194] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ(ppm):9.68(s,1H,OH);4.17-4.05(m,4H,CH₂-O and O-CH₂-P-O);3.95(d,2H,J=7.6Hz,P-CH₂-O);1.86-1.78(m,4H,CH₂-P);1.71-1.55(m,6H,CH₂-CH₂-P and O-CH₂-CH₂);1.47-1.25(m,22H,CH₂);0.97-0.87(m,9H,CH₃);

[0195] ³¹P NMR(160MHz,CDCl₃) δ(ppm):51.9;19.8;

[0196] HRMS(EI⁺):计算值C₂₂H₄₈O₅P₂:454.3055;检测值:454.3055。

[0197] 实施例3:亚磷酸酯的合成

[0198] 根据以下反应(8),由亚磷酸三乙酯来合成辛酰基-亚磷酸乙酯(ethyl octanoyl-phosphinate)或辛基乙氧基亚磷酸酯:



[0200] 用于实施反应(8)的操作方法如下:在0℃、氩气氛下,向2mol/L的正辛基溴化镁(记为Oct-MgBr)的乙醚溶液(20mL,即约1.5当量)中在1小时的时间段中逐滴加入亚磷酸三乙酯(10mL或57.5mmol)。全部加入后,剧烈搅拌混合物,然后加入1M的HCl溶液(50mL)以使盐完全溶解(必要时可选地加入乙醚)。缓慢将混合物置于室温下,随后45℃下4小时。接着用100mL乙醚萃取混合物(2次)。接着,分离有机相并依次用100mL的1M HCl、100mL的水随后100mL的盐水洗涤。接着有机相在MgSO₄上干燥,并蒸干溶剂。用快速色谱法在硅胶柱(洗脱液:环己烷/乙酸乙酯)上纯化后,分离得到无色油状的辛酰基-亚磷酸乙酯(72%产率)。

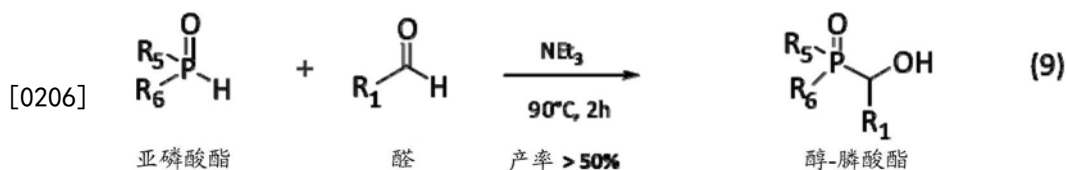
[0201] 辛酰基-亚磷酸乙酯的特征数据如下:

[0202] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ(ppm):7.04(d,1H,P-H);4.22-4.05(m,2H,O-CH₂);1.81-1.73(m,2H,P-CH₂);1.65-1.54(m,2H,P-CH₂-CH₂);1.42-1.24(m,13H,CH₂and O-CH₂-CH₃);0.89(t,3H,J=7Hz,CH₃);

[0203] ^{31}P NMR (160MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 39.0。

[0204] 实施例4: 醇-磷酸酯的合成

[0205] 根据以下反应 (9), 可通过亚磷酸酯与醛的反应来获得醇-磷酸酯:

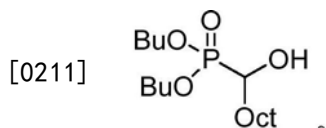


[0207] 因此, 从以上2.1段已可看出, 1-(羟甲基)-磷酸二丁酯通过亚磷酸二丁酯 ($\text{R}_5=\text{R}_6=\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) 与甲醛 ($\text{R}_1=\text{H}$) 的反应来合成。

[0208] 其他醇-磷酸酯已通过以下操作方法来合成: 将亚磷酸酯 (1当量) 与醛 (1.2当量) 在三乙胺中的混合物在搅拌下回流 (90°C) 2小时。接着蒸干三乙胺。粗品溶于DCM, 然后用 NaHCO_3 饱和溶液 (2次) 和盐水 (2次) 洗涤。有机相在 Na_2SO_4 上干燥, 然后在旋转蒸发仪中浓缩。过量甲醛在减压下在烘箱中蒸馏掉。所得粗品介质通过快速色谱法在硅胶柱 (洗脱液: 环己烷/乙酸乙酯从100/50到50/100, v/v) 上纯化, 从而基于不同情况获得粘稠油状的或白色粉末状的相应的醇-磷酸酯 (产率大于50%)。

[0209] 4.1 1-(羟壬基)-二丁基磷酸酯的合成

[0210] 1-(羟基壬基)-二丁基磷酸酯是其中 $\text{R}_5=\text{R}_6=\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (BuO) 且 $\text{R}_1=\text{n-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct) 的醇-磷酸酯。它因此相应于以下化学式:



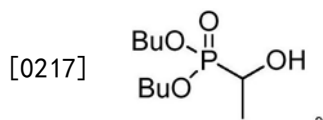
[0212] 该化合物的合成产率为58%, 其特性参数如下:

[0213] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4.13-4.04 (m, 4H, O-CH₂) ; 3.85-3.80 (m, 1H, CH) ; 1.82-1.59 (m, 6H, CH₂) ; 1.42-1.24 (m, 16H, CH₂) ; 0.93-0.84 (m, 9H, CH₃) ;

[0214] ^{31}P NMR (160MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 25.4。

[0215] 4.2 1-(羟乙基)-二丁基磷酸酯的合成

[0216] 1-(羟乙基)-二丁基磷酸酯是其中 $\text{R}_5=\text{R}_6=\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (BuO) 且 $\text{R}_1=\text{CH}_3$ 的醇-磷酸酯。它因此相应于以下化学式:



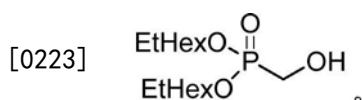
[0218] 该化合物的合成产率为54%, 其特性参数如下:

[0219] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4.87 (s, 1H, OH) ; 4.07-3.95 (m, 5H, CH and O-CH₂) ; 1.62-1.54 (m, 4H, O-CH₂-CH₂) ; 1.38-1.28 (m, 7H, O-CH₂-CH₂-CH₂ and CH₃) ; 0.86 (t, 6H, J = 7.4Hz, CH₃) ;

[0220] ^{31}P NMR (160MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 25.8。

[0221] 4.3 1-(羟甲基)-二乙基己基磷酸酯的合成

[0222] 1-(羟甲基)-二乙基己基磷酸酯是其中 $\text{R}_5=\text{R}_6=2\text{-乙基己基}$ (记为EtHex) 且 $\text{R}_1=\text{H}$ 的醇-磷酸酯。它因此相应于以下化学式:



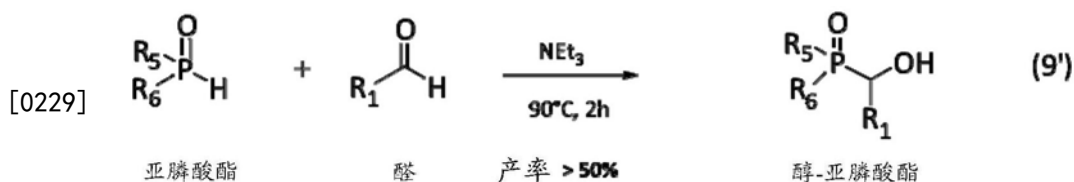
[0224] 该化合物的合成产率为78%，其特性参数如下：

[0225] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4.04-3.98 (m, 4H, O- CH_2) ; 3.92 (d, 2H, $J=6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 1.60-1.54 (m, 2H, CH) ; 1.44-1.28 (m, 16H, CH_2) ; 0.91 (t, 6H, $J=7.2\text{Hz}$, CH_3) ;

[0226] ^{31}P NMR (160MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 24.2。

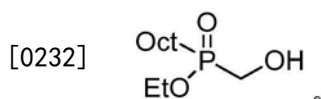
[0227] 实施例5: 醇-亚磷酸酯的合成

[0228] 根据以下反应式(9'), 通过亚磷酸酯与醛的反应可以得到醇-亚磷酸酯:



[0230] 因此, 通过根据实施例3合成的辛酰基-亚磷酸乙酯与甲醛反应获得1-(羟甲基)-辛酰基-亚磷酸乙酯(1-(hydromethyl)-ethyl octanoyl-phosphinate)。

[0231] 1-(羟甲基)-辛酰基-亚磷酸乙酯是其中 $\text{R}_5=\text{n-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct), $\text{R}_6=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (EtO) 且 $\text{R}_1=\text{H}$ 的醇-亚磷酸酯。它因此相应于以下化学式:



[0233] 该化合物的合成产率为38%，其特性参数如下：

[0234] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4.98 (s, 1H, OH) ; 4.14-4.08 (m, 2H, O- CH_2) ; 3.88-3.84 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 1.84-1.77 (m, 2H, P- CH_2) ; 1.64-1.56 (m, 2H, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) ; 1.40-1.27 (m, 13H, CH_2 and O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ; 0.88 (t, 3H, $J=7.2\text{Hz}$, CH_3) ;

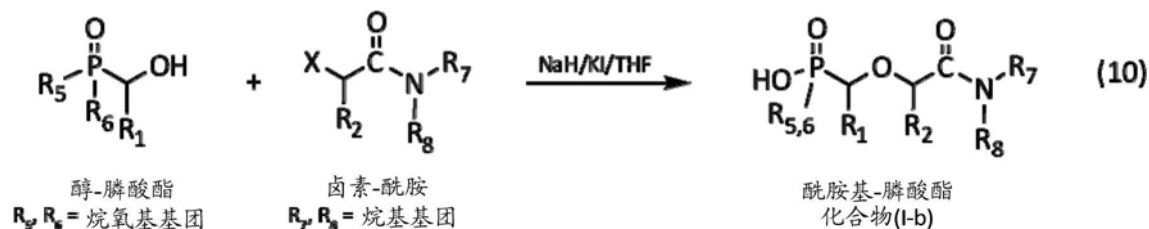
[0235] ^{31}P NMR (160MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 25.8。

[0236] 实施例6: 酰胺基-磷酸酯的合成

[0237] 根据Williamson反应, 在氢化钠(NaH)和碘化钾(KI)的存在下, 在四氢呋喃(THF)中由醇-磷酸酯和卤素-酰胺进行酰胺基-磷酸酯的合成。

[0238] 以下为相应的反应, 记为(10), 具体为 R_5 和 R_6 的烷氧基之一在该反应中水解:

[0239]



[0240] 现在将描述若干酰胺基-磷酸酯的合成。这些合成都根据以下操作方法来进: 在搅拌下向NaH(4当量, 事先用戊烷洗涤两次)的无水THF悬浮液(1mol/L)中加入KI(1当量)。将悬浮液冷却到 0°C , 并逐滴加入醇-磷酸酯的THF溶液(1当量, 0.5mol/L)。全部加入后, 在 0°C 搅拌混合物1小时, 然后逐滴加入卤素-酰胺(1.2当量)的THF溶液。接着搅拌混合物6小时。然后, 在 0°C 逐滴加入氯化铵(NH_4Cl)的饱和溶液来酸化所得粗品。一旦停止冒泡, 加入

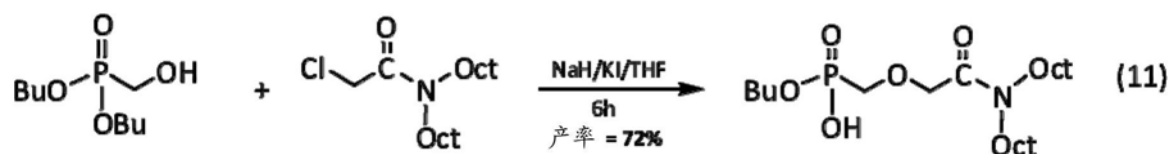
等于THF中的体积一半量的该溶液,搅拌该混合物15分钟。随后蒸干溶剂。粗品溶于乙酸乙酯中,然后用饱和NH₄Cl(2次)和水(2次)洗涤。有机相在Na₂SO₄上干燥,随后在旋转蒸发器中浓缩。所得粗产物介质通过快速色谱法在硅胶柱(洗脱液:乙酸乙酯/甲醇,100/0到80/20, v/v)上纯化,得到相应的粘稠油状酰胺基-磷酸酯。

[0241] 6.1((N,N-二辛基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基-磷酸丁酯的合成

[0242] 通过其中R₅=R₆=n-C₄H₉O(BuO)和R₁=H的醇-磷酸酯(见以上2.1段)与其中X=Cl、R₇=R₈=n-C₈H₁₇(Oct)和R₂=H的卤素-酰胺的反应来进行的合成((N,N-二辛基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基-磷酸丁酯。

[0243] 相应的反应如下,记为(11):

[0244]



[0245] 该酰胺基-磷酸酯的合成产率为72%,特征数据如下:

[0246] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.9 (s, 1H, OH); 4.34 (s, 2H, CO-CH₂-O); 4.14-4.08 (m, 2H, O-CH₂); 3.95 (d, 2H, J=8Hz, P-CH₂-O); 3.30 (t, 2H, J=7.8Hz, CH₂-N); 3.13 (t, 2H, J=7.8Hz, CH₂-N); 1.70-1.63 (m, 2H, O-CH₂-CH₂); 1.58-1.50 (m, 4H, CH₂-CH₂-N); 1.44-1.37 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂); 1.32-1.22 (m, 20H, CH₂); 0.94-0.86 (m, 9H, CH₃);

[0247] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21.5;

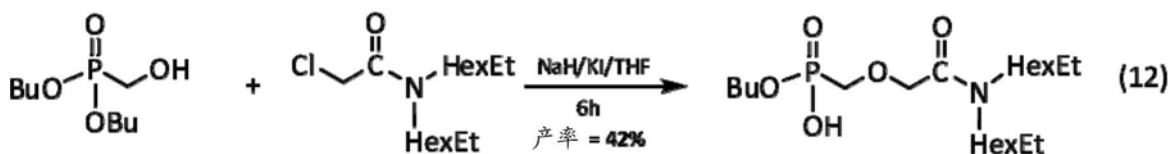
[0248] HRMS (EI⁺): C₂₃H₄₈NO₅P计算值:449.3348;检测值:449.3348。

[0249] 6.2((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基-磷酸丁酯的合成

[0250] 通过其中R₅=R₆=n-C₄H₉O(BuO)和R₁=H的醇-磷酸酯(见以上2.1段)与其中X=Cl、R₇=R₈=2-乙基己基(记为EtHex或HexEt)和R₂=H的卤素-酰胺的反应来进行((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基-磷酸丁酯的合成。

[0251] 相应的反应如下,记为(12):

[0252]



[0253] 该酰胺基-磷酸酯的合成产率为42%,特征数据如下:

[0254] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.96 (s, 1H, OH); 4.37 (s, 2H, CO-CH₂-O); 4.17-4.07 (m, 2H, O-CH₂); 3.92 (d, 2H, J=8Hz, P-CH₂-O); 3.40-3.20 (m, 2H, CH₂-N); 3.06-3.0 (m, 2H, CH₂-N); 1.72-1.56 (m, 4H, O-CH₂-CH₂and CH); 1.47-1.37 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂); 1.36-1.18 (m, 16H, CH₂); 0.96-0.86 (m, 15H, CH₃);

[0255] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm): 20.6;

[0256] HRMS (EI⁺): C₂₃H₄₈NO₅P计算值:449.3348;检测值:449.3348。

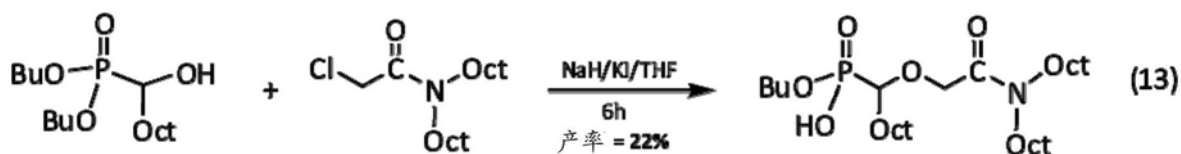
[0257] 6.3((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)壬基-磷酸丁酯的合成

[0258] 通过其中R₅=R₆=n-C₄H₉O(BuO)和R₁=n-C₈H₁₇(Oct)的醇-磷酸酯(见以上4.1段)与

其中X=Cl、R₇=R₈=n-C₈H₁₇ (Oct) 和R₂=H的卤素-酰胺的反应来进行的合成((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)壬基)-磷酸丁酯。

[0259] 相应的反应如下,记为(13):

[0260]



[0261] 该酰胺基-磷酸酯的合成产率为22%,特征数据如下:

[0262] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.85 (s, 1H, OH); 4.61 (d, 1H, J=15.4Hz, CO-CH₂-O); 4.19 (d, 1H, J=15.4Hz, CO-CH₂-O); 4.16-4.07 (m, 2H, O-CH₂); 3.62-3.58 (m, 1H, P-CH-O); 3.31 (t, 2H, J=7.8Hz, CH₂-N); 3.11 (t, 2H, J=7.8Hz, CH₂-N); 1.96-1.74 (m, 2H, CH₂-CH-P); 1.70-1.60 (m, 2H, O-CH₂-CH₂); 1.59-1.47 (m, 4H, CH₂-CH₂-N); 1.45-1.35 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂); 1.34-1.20 (m, 32H, CH₂); 0.94-0.86 (m, 12H, CH₃);

[0263] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm): 22.1;

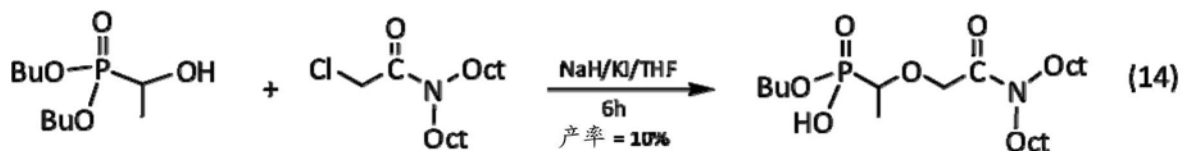
[0264] HRMS (EI⁺): 计算值C₃₁H₆₄N₂O₅P: 562.4600; 检测值: 562.4604。

[0265] 6.4((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)乙基)-磷酸丁酯的合成

[0266] 通过其中R₅=R₆=n-C₄H₉O (BuO) 和R₁=CH₃的醇-磷酸酯(见以上4.2段)与其中X=Cl、R₇=R₈=n-C₈H₁₇ (Oct) 和R₂=H的卤素-酰胺的反应来进行的合成((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)乙基)-磷酸丁酯。

[0267] 相应的反应如下,记为(14):

[0268]



[0269] 该酰胺基-磷酸酯的合成产率为10%,特征数据如下:

[0270] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 4.48 (d, 1H, J=16Hz, CO-CH₂-O); 4.19 (d, 1H, J=15.4Hz, CO-CH₂-O); 4.21-4.10 (m, 3H, CO-CH₂-O and O-CH₂); 3.77-3.71 (m, 1H, P-CH-O); 3.33 (t, 2H, J=7.6Hz, CH₂-N); 3.10 (t, 2H, J=7.6Hz, CH₂-N); 1.73-1.65 (m, 2H, O-CH₂-CH₂); 1.60-1.38 (m, 9H, CH₂-CH₂-N and O-CH₂-CH₂-CH₂ and CH₃-CH); 1.37-1.21 (m, 20H, CH₂); 0.97-0.87 (m, 9H, CH₃);

[0271] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm): 22.3;

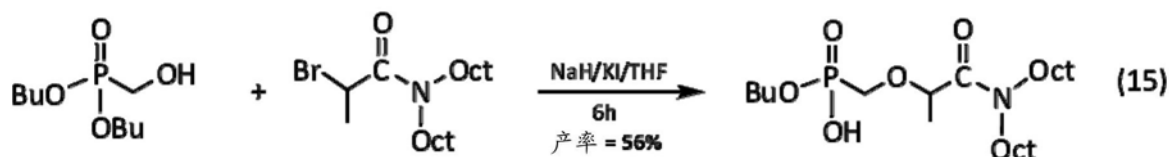
[0272] HRMS (EI⁺): 计算值C₂₄H₅₀N₂O₅P: 463.3505; 检测值: 463.3507。

[0273] 6.5((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥丙-2-基)甲基)-磷酸丁酯的合成

[0274] 通过其中R₅=R₆=n-C₄H₉O (BuO) 和R₁=H的醇-磷酸酯(见以上2.1段)与其中X=Br、R₇=R₈=n-C₈H₁₇ (Oct) 和R₂=CH₃的卤素-酰胺的反应来进行((N,N-二乙基己基氨基甲酰基)-2-氧桥丙-2-基)甲基)-磷酸丁酯的合成。

[0275] 相应的反应如下,记为(15):

[0276]



[0277] 该酰胺基-磷酸酯的合成产率为56%，特征数据如下：

[0278] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10.6 (s, 1H, OH) ; 4.47-4.42 (m, 1H, CH) ; 4.14-4.08 (m, 2H, O-CH₂) ; 3.76 (dd, 2H, J=8.8 and 3.8Hz, P-CH₂-O) ; 3.49-3.41 (m, 1H, CH₂-N) ; 3.30-3.16 (m, 3H, CH₂-N) ; 1.71-1.64 (m, 2H, O-CH₂-CH₂) ; 1.61-1.48 (m, 4H, CH₂-CH₂-N) ; 1.47-1.37 (m, 5H, O-CH₂-CH₂-CH₂ and CH₃-CH) ; 1.34-1.24 (m, 20H, CH₂) ; 0.96-0.86 (m, 9H, CH₃) ;

[0279] ^{31}P NMR (160MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 21.8 ;

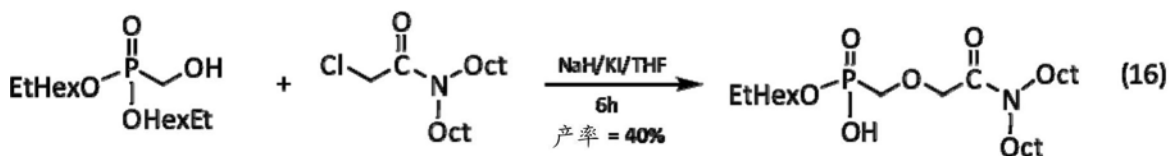
[0280] HRMS (EI+) : 计算值 $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{NO}_5\text{P}$: 463.3505 ; 检测值 : 463.3507。

[0281] 6.6 ((N,N-二辛基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基) 甲基)-磷酸乙基己基酯的合成

[0282] 通过其中 $\text{R}_5=\text{R}_6=2$ -乙基己基 (记为EtHex或HexEt) 和 $\text{R}_1=\text{H}$ 的醇-磷酸酯 (见以上4.3段) 与其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{R}_7=\text{R}_8=n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct) 和 $\text{R}_2=\text{H}$ 的卤素-酰胺的反应来进行的合成 ((N,N-二辛基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基) 甲基)-磷酸乙基己基酯。

[0283] 相应的反应如下, 记为 (16) :

[0284]



[0285] 该酰胺基-磷酸酯的合成产率为40%，特征数据如下：

[0286] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10.4 (s, 1H, OH) ; 4.35 (s, 2H, CO-CH₂-O) ; 4.08-3.98 (m, 2H, O-CH₂) ; 3.96 (d, 2H, J=8Hz, P-CH₂-O) ; 3.32 (t, 2H, J=7.6Hz, CH₂-N) ; 3.12 (t, 2H, J=7.6Hz, CH₂-N) ; 1.63-1.49 (m, 5H, CH₂-CH₂-N and CH) ; 1.48-1.23 (m, 28H, CH₂) ; 0.92-0.88 (m, 12H, CH₃) ;

[0287] ^{31}P NMR (160MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 21.2 ;

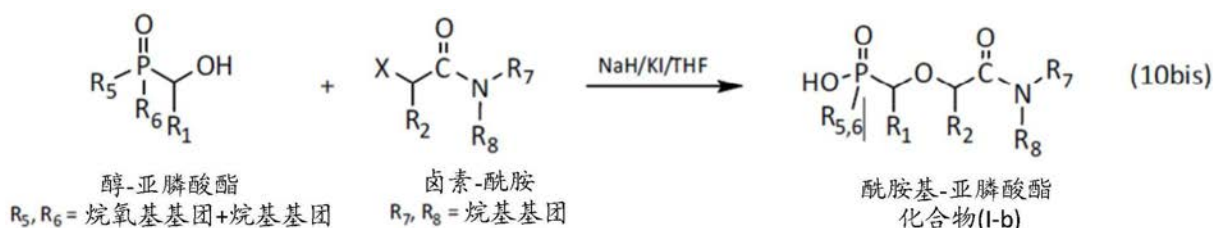
[0288] HRMS (EI+) : 计算值 $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{NO}_4\text{P}$: 489.4025 ; 检测值 : 489.4024。

[0289] 实施例7: 酰胺基-亚磷酸酯的合成

[0290] 根据Williamson反应, 在氢化钠 (NaH) 和碘化钾 (KI) 的存在下, 在四氢呋喃 (THF) 中由醇-亚磷酸酯和卤素-酰胺进行酰胺基-亚磷酸酯的合成。

[0291] 以下为相应的反应, 记为 (10bis), 具体为 R_5 和 R_6 中的烷氧基在该反应中水解:

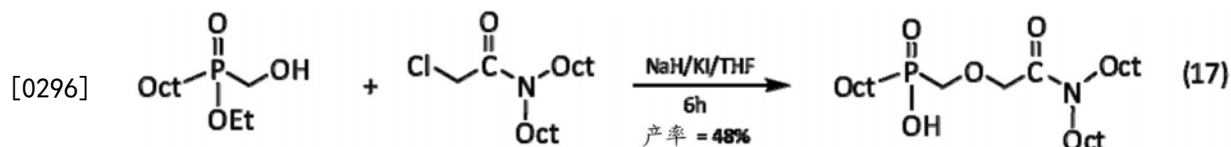
[0292]



[0293] 该反应通过((N,N-二辛基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基-膦酸辛酯的合成来进行说明,其中通过其中R₅(或R₆)=n-C₈H₁₇(Oct),R₆(或R₅)=C₂H₅O(EtO)和R₁=H的醇-亚膦酸酯(参见以上实施例5)与其中X=Cl,R₇=R₈=n-C₈H₁₇(Oct)和R₂=H的卤素-酰胺的反应来获得((N,N-二辛基氨基甲酰基)-2-氧桥乙氧基)甲基-膦酸辛酯。

[0294] 具体地,该合成根据以上在第6章中,为合成酰胺基-膦酸酯描述的操作方法来进行,在本实施例的情况中,用醇-亚膦酸酯的溶液代替醇-膦酸酯的THF溶液。

[0295] 相应的反应如下,记为(17):



[0297] 该酰胺基-膦酸酯的合成产率为48%,特征数据如下:

[0298] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 4.34 (s, 2H, CO-CH₂-O); 3.88 (d, 2H, J=6Hz, P-CH₂-O); 3.32 (t, 2H, J=7.8Hz, CH₂-N); 3.12 (t, 2H, J=7.1Hz, CH₂-N); 1.88-1.80 (m, 2H, CH₂-P); 1.72-1.62 (m, 2H, CH₂-CH₂-P); 1.61-1.49 (m, 4H, CH₂-CH₂-N); 1.44-1.20 (m, 28H, CH₂); 0.93-0.88 (m, 9H, CH₃);

[0299] ³¹P NMR (160MHz, CDCl₃) δ (ppm): 48.6;

[0300] HRMS (EI⁺): 计算值C₂₇H₅₆NO₄P: 489.4025; 检测值: 489.4024。

[0301] 根据本发明的化合物的萃取性能

[0302] 评价萃取性能的方式

[0303] 化合物的萃取性能通过检测与有机相相接触之前和之后被测物在溶液中的分布系数来进行评估,在水溶液稀释至可测含量(0-20ppm)后,通过电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)进行测量。

[0304] *除非另有说明或在萃取时出现了第三相,金属元素M在有机相和水相间的分布系数(记为D_M)通过以下等式确定:

[0305]
$$D_M = \frac{[M]_{org.}}{[M]_{aq.}}$$

[0306] [M]_{org.} = 萃取平衡时金属元素在有机相中的浓度(Mg/L),和

[0307] [M]_{aq.} = 萃取平衡时金属元素在水相中的浓度(Mg/L)。

[0308] *萃取的选择性由选择性因子来系统评价,选择性因子记为FS,并由以下等式确定:

[0309]
$$FS = \frac{D_{M1}}{D_{M2}}$$

[0310] D_{M1} = 金属M1的分布系数,和

[0311] D_{M2} = 金属M2的分布系数(主要考虑铁)。

[0312] *萃取性能由萃取百分数(记为E(%))表示,并由以下等式确定:

[0313]
$$E(\%) = \frac{D_M}{D_M + \left(\frac{A}{O}\right)} \times 100$$

[0314] D_M = 金属元素M的分布系数,和

[0315] A/O=水相和有机相的体积比。

[0316] 操作方法

[0317] 为了尽可能接近对浸滤液萃取时遇到的条件,所述萃取测试用包括若干金属元素(记为M)的酸性水相和包括萃取剂的有机相来进行。更精确地,这些金属元素M包括过渡金属(Fe)以及镧系元素(记为Ln,共五种(La、Nd、Gd、Dy和Yb))。

[0318] 水相的组成及有机相的组成在接触前分别如下,其中单位“M”在此以及在下文中对应于SI单位“mol/L”的缩写。

[0319] 水相:

[0320] 镧系元素La、Nd、Gd、Dy和Yb各1mM,和50mM的Fe,

[0321] 0.5M-5M的H₃PO₄,可选地,通过加入0.1M-2M的NaNO₃改变离子强度。

[0322] 有机相:

[0323] 10mM-100mM的萃取剂的十二烷溶液,要注意的是萃取剂的摩尔浓度

[0324] 至少等于镧系元素总浓度的两倍。

[0325] 使各水溶液与包括所考虑的萃取剂的十二烷有机溶液接触。

[0326] 所述接触是在室温(21-22℃)下、15mL的试管中,通过体积对体积(也就是说,有机溶液的体积V_{org}和水溶液的体积V_{aq}是相等的,V_{org}=V_{aq})机械搅拌20分钟来进行。离心分离后,所得水相和有机相相互分离,并随后分别用ICP-OES分析。

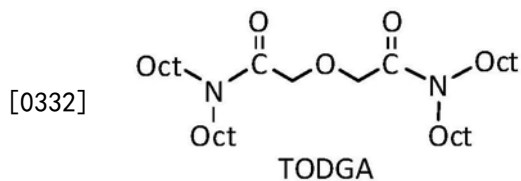
[0327] 实验结果

[0328] 实施例8:用TODGA的萃取(对比例)

[0329] 本实施例在以下条件下进行:

[0330] 水相:在不同磷酸浓度([H₃PO₄]=0.5M-5M)下,1mM的各镧系元素(La、Nd、Gd、Dy和Yb)+50mM的Fe

[0331] 有机相:10mM的萃取剂的十二烷溶液,所述萃取剂为下式的TODGA(萃取剂描述于参考文献[1]):



[0333] 下表1报告了分布系数D和萃取百分数E(%)的计算值:

[0334]

[H ₃ PO ₄] (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)
Fe	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
La	<0.001	<0.1	<0.01	<1	<0.01	<1	<0.01	<1
Nd	<0.001	<0.1	<0.01	<1	<0.01	<1	<0.01	<1
Gd	0.01	1	0.01	1	<0.02	<2	<0.02	<2
Dy	0.01	1	0.01	1	<0.02	<2	<0.02	<2
Yb	0.01	1	0.01	1	<0.02	<2	<0.02	<2

[0335]

[0336] 表1

[0337] 如上表1所报告,所得到的萃取百分数E(%)的值均低于2%,并且无论水相中的磷

酸是什么浓度都如此。

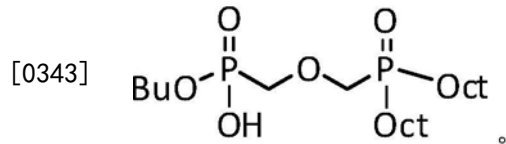
[0338] 这些结果清晰地突出了与水相包含硝酸的情况不同,TOGDA不能从包含磷酸的水相中萃取镧系元素的事实(见参考文献[1])。

[0339] 实施例9:用磷酸酯-氧化磷的萃取

[0340] 本实施例在以下条件下进行:

[0341] 水相:在不同磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 0.5M-5M$) 下,1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和 Yb) +50mM的Fe

[0342] 有机相:10mM的萃取剂的十二烷溶液,所述萃取剂为以下化合物(见以上2.3段):



[0344] 下表2.1报告了分布系数D和萃取百分数E(%)的计算值:

[0345]

$[H_3PO_4]$ (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)
Fe	0.004	0.4	0.21	17	0.47	32	0.65	24
La	<0.001	<0.1	0.03	3	0.03	3	0.06	6
Nd	<0.001	<0.1	0.02	2	0.05	4	0.2	15
Gd	<0.001	<0.1	0.02	2	0.05	5	0.15	13
Dy	0.15	13	0.06	6	0.12	11	0.29	22
Yb	0.63	39	2.56	72	6,8	87	10.4	91

[0346] 表2.1

[0347] 相对于Fe,各镧系元素Ln的选择性因子FS的计算值报告在以下表2.2中:

[0348]

$[H_3PO_4]$ (M)	5	3	1	0.5
镧系元素 Ln	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$
La	<0.25	0.14	0.06	0.09

[0349]

Nd	<0.25	0.10	0.11	0.26
Gd	<0.25	0.10	0.11	0.23
Dy	2.5	0.29	0.26	0.45
Yb	158	12	14	16

[0350] 表2.2

[0351] 相对于各元素M,元素Yb的选择性因子FS(记为 $FS_{Yb/M}$)的计算值报告在以下表2.3中:

[0352]

$[H_3PO_4]$ (M)	5	3	1	0.5
元素M	$FS_{Yb/M}$	$FS_{Yb/M}$	$FS_{Yb/M}$	$FS_{Yb/M}$

Fe	158	12	14	16
La	>200	85	>200	173
Nd	>200	128	136	52
Gd	>200	128	136	69
Dy	63	43	57	36

[0353] 表2.3

[0354] 本实施例所用的萃取剂对于在含磷介质中(特别是在0.5M的浓度下)萃取Yb是高效的。

[0355] 虽然在5M[H₃PO₄]下,Yb萃取性能较低(39%),然而另一方面,该萃取在这样的摩尔浓度下,相对于其他镧系元素(FS_{Yb/Dy}>60和对于Ln=La,Nd,Gd,FS_{Yb/Ln}>200)以及相对于铁(FS_{Yb/Fe}=158)均特别有选择性。

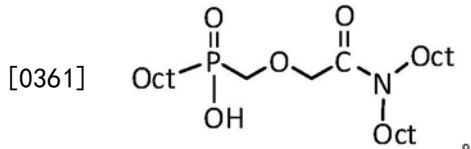
[0356] 对于较低的酸度(例如,在0.5M的[H₃PO₄]中E(%)=91%),Yb的萃取性能增强,但是观察到相对于铁的选择性因子减小了(在0.5M的[H₃PO₄]中FS_{Yb/Fe}=16)。

[0357] 实施例10:用酰胺基-亚膦酸酯的萃取

[0358] 本实施例在以下条件下进行:

[0359] 水相:在不同磷酸浓度([H₃PO₄]=0.5M-5M)下,1mM的各镧系元素(La、Nd、Gd、Dy和Yb)+50mM的Fe

[0360] 有机相:10mM的萃取剂的十二烷溶液,所述萃取剂为以下化合物(见以上实施例7):



[0362] 下表3.1报告了分布系数D和萃取百分数E(%)的计算值。

[0363]

[H ₃ PO ₄] (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)
Fe	0.001	0.1	0.24	19	0.54	35	0.51	34
La	0.01	1	0.02	2	0.02	2	0.07	7
Nd	0.03	3	0.02	2	0.03	3	0.17	15
Gd	0.04	4	0.03	3	0.02	2	0.25	20
Dy	0.07	7	0.04	4	0.02	2	0.25	20
Yb	0.11	10	0.20	17	0.23	19	1.52	60

[0364] 表3.1

[0365] 相对于Fe,各镧系元素Ln的选择性因子FS(记为FS_{Ln/Fe})的计算值报告在以下表3.2中。

[0366]

[H ₃ PO ₄] (M)	5	3	1	0.5
镧系元素Ln	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}
La	10	0.08	0.04	0.14

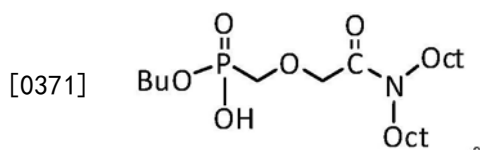
Nd	30	0.08	0.06	0.33
Gd	40	0.13	0.04	0.49
Dy	70	0.17	0.04	0.49
Yb	110	0.83	0.43	2.98

[0367] 表3.2

[0368] 本实施例所用的萃取剂对于在含磷介质中(特别是在0.5M的浓度下)萃取Yb是高效的, $E(\%) = 60\%$, 应注意的是, 在这样的 $[H_3PO_4]$ 摩尔浓度下, 相对于铁的选择性较低 ($FS_{Yb/Fe} = 2.98$)。

[0369] 实施例11: 第一酰胺基-磷酸酯的萃取

[0370] 在该实施例11中, 以下化合物用作萃取剂(见以上6.1段):



[0372] 11.1在以下条件下进行第一系列萃取:

[0373] 水相: 在不同磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 0.5M-5M$) 下, 1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0374] 有机相: 10mM的以上萃取剂的十二烷溶液

[0375] 下表4.1报告了分布系数D和萃取百分数E(%)的计算值:

[0376]

$[H_3PO_4]$ (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)
Fe	0.02	1.5	0.04	4	0.18	15	0.21	17
La	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Nd	0.9	47	0.5	33	0.28	22	0.35	26
Gd	6.5	87	2.89	74	0.67	40	0.68	40
Dy	28.5	97	11.7	92	1.35	57	1.17	54
Yb	81	99	69.5	99	5.97	86	3.64	78

[0377] 表4.1

[0378] 相对于Fe, 各镧系元素Ln的选择性因子FS (记为 $FS_{Ln/Fe}$) 的计算值报告在以下表4.2中:

[0379]

$[H_3PO_4]$ (M)	5	3	1	0.5
镧系元素Ln	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$
La	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nd	60	13	2	2
Gd	>200	74	4	3
Dy	>>200	>200	8	6
Yb	>>200	>>200	34	14

[0380] 表4.2

[0381] 11.2在以下条件下进行第二系列萃取：

[0382] 水相：在磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 5M$) 下，1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0383] 有机相：萃取剂的不同浓度 ($[萃取剂] = 10mM-40mM$) 的十二烷溶液

[0384] 下表4.3报告了分布系数D和萃取百分数E (%) 的计算值。

[0385]

[萃取剂] (mM)	10		15		20		25		30		35		40	
元素 M	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)
Fe	0.02	1.5	0.001	0.1	0.04	4	0.06	6	0.07	7	0.12	11	0.41	29
La	<0.001	<0.1	0.2	17	0.34	25	0.49	33	0.69	41	1.1	52	5.2	84
Nd	0.9	47	2	67	2.9	74	3.7	79	4.5	82	6.2	86	24	96

[0386]

Gd	6.5	87	15	94	19	95	22	96	23	96	26	96	51.5	98
Dy	28.5	97	48	98	59	98	67	99	70	99	75	99	94	99
Yb	81	99	>500	≥99.9	>500	≥99.9	>500	≥99.9	>500	≥99.9	>500	≥99.9	>500	≥99.9

[0387] 表4.3

[0388] 11.3在以下条件下进行第三系列萃取：

[0389] 水相：在磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 5M$) 下且可选地加入硝酸钠 ($[NaNO_3] = 0-2M$)，1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0390] 有机相：15mM的以上萃取剂的十二烷溶液

[0391] 下表4.4报告了分布系数D和萃取百分数E (%) 的计算值。

[0392]

[NaNO ₃] (M)	0		0.1		0.5		1		2	
元素 M	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)
Fe	0.001	0.1	0.01	0.1	0.04	4	0.06	6	0.07	7
La	0.2	17	0.19	16	0.41	29	0.51	34	0.57	36
Nd	2	67	3	73	6	86	7	88	7	87
Gd	15	94	25	96	72	99	105	99	111	99
Dy	48	98	97	98	331	99.7	535	99.8	>500	≥99.9
Yb	>500	≥99.9	>500	≥99.9	>500	≥99.9	>500	≥99.9	>500	≥99.9

[0393] 表4.4

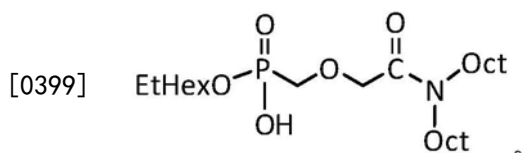
[0394] 用于本实施例的萃取剂对于所有测试的镧系元素 (除了La以外) 均有效,对于具有最大原子序数 (Dy和Yb) 的镧系元素具有更明显的性能。

[0395] 在5M和3M的含磷介质中,本萃取剂相对于铁还能获得好的选择性 ($FS_{Nd/Fe} = 60$ 和对于 $Ln = Gd、Dy、Yb, FS_{Ln/Fe}$ 比200更大 (>), 或甚至大得多 (>>))。

[0396] 增加该萃取剂的摩尔浓度以及加入 $NaNO_3$, 在保持相对于铁的良好分离因子的同时,能够增加对所有镧系元素、尤其对于低原子序数 (La和Nd) 的镧系元素的萃取性能。

[0397] 实施例12: 第二酰胺基-磷酸酯的萃取

[0398] 在该实施例12中,以下化合物用作萃取剂 (见以上6.6段) :



[0400] 12.1在以下条件下进行第一系列萃取:

[0401] 水相:在不同磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 0.5M-5M$) 下,1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0402] 有机相:10mM的以上萃取剂的十二烷溶液

[0403] 下表5.1报告了分布系数D和萃取百分数E(%)的计算值。

[0404]

$[H_3PO_4]$ (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)
Fe	0.03	3	0.01	1	0.26	20	0.36	26.5
La	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Nd	0.07	6.5	0.1	9	0.03	3	0.01	1
Gd	0.08	7	0.1	9	0.04	4	0.01	1
Dy	0.14	12	0.2	17	0.11	10	0.07	6.5
Yb	0.26	21	0.72	42	1.40	58	1.67	62.5

[0405] 表5.1

[0406] 相对于Fe,各镧系元素Ln的选择性因子FS (记为 $FS_{Ln/Fe}$) 的计算值报告在以下表5.2中。

[0407]

$[H_3PO_4]$ (M)	5	3	1	0.5
镧系元素Ln	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$
La	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nd	2	2	8	0.1
Gd	3	8	0.1	<0.1
Dy	5	17	0.4	0.2
Yb	9	61	5.5	5

[0408] 表5.2

[0409] 12.2在以下条件下进行第二系列萃取

[0410] 水相:在磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 5M$) 下,1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0411] 有机相:萃取剂的不同浓度 ($[萃取剂] = 10mM-40mM$) 的十二烷溶液

[0412] 下表5.3报告了分布系数D和萃取百分数E(%)的计算值。

[0413]

[萃取剂] (mM)	10		15		20		25		30		35		40	
元素 M	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)
Fe	0.03	3	0.03	3	0.07	6.5	0.005	0.5	0.17	14.5	0.22	18	0.25	20
La	<0.001	<0.1	0.11	10	0.17	14.5	0.23	19	0.32	24	0.37	27	0.44	31
Nd	0.07	6.5	0.28	22	0.41	29	0.56	36	0.78	44	0.94	48.5	1.1	53
Gd	0.08	7	0.32	24	0.45	31	0.61	38	0.85	46	1	51	1.3	56
Dy	0.14	12	0.47	32	0.68	40.5	0.95	49	1.3	56.5	1.6	61	2	66
Yb	0.26	21	2.5	71	3.2	76	4	80	5	83	6	85	7	87

[0414] 表5.3

[0415] 12.3在以下条件下进行第三系列萃取

[0416] 水相:在磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 5M$) 下且可选地加入硝酸钠 ($[NaNO_3] = 0-2M$), 1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0417] 有机相:15mM的以上萃取剂的十二烷溶液

[0418] 下表5.4报告了分布系数D和萃取百分数E (%)的计算值。

[0419]

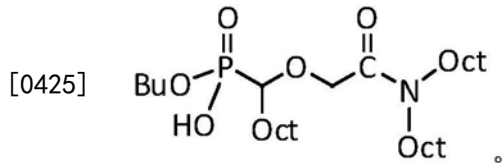
[NaNO ₃] (M)	0		0.1		0.5		1		2	
元素 M	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)
Fe	0.03	3	0.004	0.4	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
La	0.11	10	0.07	7	0.11	10	0.16	14	0.17	15
Nd	0.28	22	0.18	15	0.4	29	0.55	35	0.67	40
Gd	0.32	24	0.23	19	0.6	38	1	50	1.5	61
Dy	0.47	32	0.35	26	0.82	45	1.3	57	2	66
Yb	2.5	71	0.6	36	0.9	47	1.1	53	1.5	59

[0420] 表5.4

[0421] 用于本实施例的萃取剂在含磷介质中对于Yb的萃取保持有效,该萃取性能与 $[H_3PO_4]$ 的摩尔浓度成反比。[0422] 与在实施例11中相同,观察到增加该萃取剂的摩尔浓度以及加入 $NaNO_3$,在保持相对于铁的良好分离因子的同时,能够增加对所有镧系元素、尤其对于较低原子序数 (La和Nd) 的镧系元素的萃取性能。

[0423] 实施例13:第三酰胺基-磷酸酯的萃取

[0424] 在该实施例13中,所用的萃取剂为以下化合物(见以上6.3段):



[0426] 13.1在以下条件下进行第一系列萃取

[0427] 水相:在不同磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 0.5M-5M$) 下,1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和 Yb) +50mM的Fe

[0428] 有机相:10mM的以上萃取剂的十二烷溶液

[0429] 下表6.1报告了分布系数D和萃取百分数E (%)的计算值。

[0430]

[H ₃ PO ₄] (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)
Fe	0.03	3	<0.001	<0.1	0.13	20	0.26	26.5
La	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Nd	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Gd	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Dy	0.02	2	0.02	2	0.07	6.5	0.09	8
Yb	0.16	14	0.5	33	2	66	2.4	71

[0431] 表6.1

[0432] 相对于Fe,各镧系元素Ln的选择性因子FS (记为FS_{Ln/Fe})的计算值报告在以下表6.2中。

[0433]

[H ₃ PO ₄] (M)	5	3	1	0.5
镧系元素Ln	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}
La	<0.1	10	<0.1	<0.1
Nd	<0.1	10	<0.1	<0.1
Gd	<0.1	10	<0.1	<0.1
Dy	0.7	200	0.5	0.3
Yb	5.5	>>200	15	9.5

[0434] 表6.2

[0435] 相对于各元素M,元素Yb的选择性因子FS (记为FS_{Yb/M})的计算值报告在以下表6.3中。

[0436]

[H ₃ PO ₄] (M)	5	3	1	0.5
元素M	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}
Fe	5.5	>>200	15	9.5
La	>150	>>200	>>200	>>200
Nd	>150	>>200	>>200	>>200

Gd	>150	>>200	>>200	>>200
Dy	8	25	28	27

[0437] 表6.3

[0438] 13.2在以下条件下进行第二系列萃取

[0439] 水相:在磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 5M$) 下, 1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0440] 有机相:萃取剂的不同浓度 ($[萃取剂] = 10mM-40mM$) 的十二烷溶液

[0441] 下表6.4报告了分布系数D和萃取百分数E (%) 的计算值。

[0442]

[萃取剂] (mM)	10		15		20		25		30		35		40	
元素 M	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)
Fe	0.03	3	0.002	0.2	0.02	2	0.04	4	0.08	7	0.12	11	0.18	15
La	<0.001	<0.1	0.01	1	0.02	2	0.03	3	0.04	4	0.05	5	0.06	6
Nd	<0.001	<0.1	0.06	6	0.07	6.5	0.1	9	0.12	11	0.14	12	0.16	14
Gd	<0.001	<0.1	0.08	7	0.08	7	0.11	10	0.12	11	0.14	12	0.16	14
Dy	0.02	2	0.11	10	0.13	11.5	0.19	16	0.23	19	0.27	21	0.32	24
Yb	0.16	14	2.3	69	3	75	4	79	5	83	6	86	7	88

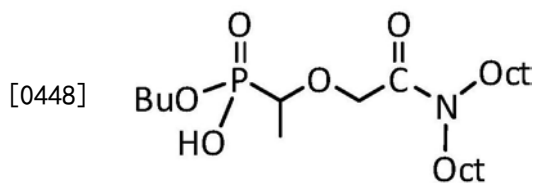
[0443] 表6.4

[0444] 实施例14: 第四酰胺基-磷酸酯的萃取

[0445] 本实施例在以下条件下进行:

[0446] 水相:在不同磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 0.5M-5M$) 下, 1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0447] 有机相:10mM的萃取剂的十二烷溶液, 所述萃取剂为以下化合物 (见以上6.4段):



[0449] 下表7.1报告了分布系数D和萃取百分数E (%) 的计算值。

[0450]

$[H_3PO_4]$ (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)	D	E (%)
Fe	0.04	3.5	0.03	2.5	0.28	22	0.40	28
La	<0.001	0.1<	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Nd	<0.001	0.1<	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Gd	<0.001	0.1<	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Dy	0.06	6	0.09	8	0.11	10	0.1	9
Yb	0.26	21	1	49	5.4	84	2.4	87

[0451] 表7.1

[0452] 相对于Fe,各镧系元素Ln的选择性因子FS (记为 $FS_{Ln/Fe}$) 的计算值报告在以下表7.2中。

[0453]

$[H_3PO_4]$ (M)	5	3	1	0.5
镧系元素Ln	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$	$FS_{Ln/Fe}$
La	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Gd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dy	1.7	3.5	0.4	0.3
Yb	7	37	19	17.5

[0454] 表7.2

[0455] 相对于各元素M,元素Yb的选择性因子FS (记为 $FS_{Yb/M}$) 的计算值报告在以下表7.3中。

[0456]

$[H_3PO_4]$ (M)	5	3	1	0.5
元素M	$FS_{Yb/M}$	$FS_{Yb/M}$	$FS_{Yb/M}$	$FS_{Yb/M}$
Fe	7	37	19	17.5
La	>200	>>200	>>200	>>200
Nd	>200	>>200	>>200	>>200
Gd	>200	>>200	>>200	>>200
Dy	4	11	49	69

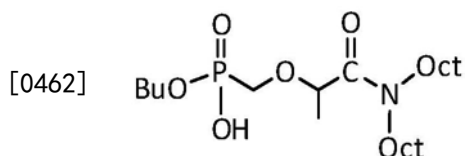
[0457] 表7.3

[0458] 实施例15:第五酰胺基-磷酸酯的萃取

[0459] 本实施例在以下条件下进行:

[0460] 水相:在不同磷酸浓度 ($[H_3PO_4] = 0.5M-5M$) 下,1mM的各镧系元素 (La、Nd、Gd、Dy和Yb) +50mM的Fe

[0461] 有机相:10mM的萃取剂的十二烷溶液,所述萃取剂为以下化合物(见以上6.5段):



[0463] 下表8.1报告了分布系数D和萃取百分数E(%)的计算值。

[0464]

[H ₃ PO ₄] (M)	5		3		1		0.5	
元素 M	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)	D	E(%)
Fe	0.05	5	0.27	21	0.51	34	0.54	35
La	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Nd	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Gd	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
Dy	0.01	1	0.03	3	0.06	6	0.11	10
Yb	0.34	25	0.71	41.5	1.2	54	1.3	57

[0465] 表8.1

[0466] 相对于Fe,各镧系元素Ln的选择性因子FS (记为FS_{Ln/Fe}) 的计算值报告在以下表8.2中。

[0467]

[H ₃ PO ₄] (M)	5	3	1	0.5
镧系元素Ln	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}
La	<0.1	<0.1	<0.1	0.1<
Nd	<0.1	<0.1	<0.1	0.1<
Gd	<0.1	<0.1	<0.1	0.1<
Dy	0.6	0.1	0.1	0.2
Yb	20	3	2	2.5

[0468] 表8.2

[0469] 相对于各元素M,元素Yb的选择性因子FS (记为FS_{Yb/M}) 的计算值报告在以下表8.3中。

[H ₃ PO ₄] (M)	5	3	1	0.5
元素 M	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}
Fe	20	3	2	2.5
La	>200	>200	>200	>200

[0470]

Nd	>200	>200	>200	>200
Gd	>200	>200	>200	>200
Dy	35	23	18	12

[0471]

[0472] 表8.3

[0473] 实施例13和15的结果显示,在相对于磷酸酯基团或酰胺基团的 α 位存在支链能够有效地且选择性地萃取Yb,并且对于[H₃PO₄]的所有摩尔浓度(从0.5M到5M)都是如此。实际上,观察到,对于原子序数低于Yb的镧系元素(Ln=La,Nd,Gd,Dy)并不如此,或者几乎不被萃取。

[0474] 因此,在相对于磷酸酯基团或酰胺基团的 α 位包括支链的萃取剂对于Yb的萃取具有相对于Fe的良好选择性因而具有令人感兴趣的性能。通过将萃取剂的摩尔浓度增加到15mM到25mM之间的值,获得了71%到80%之间的Yb萃取性能,而同时保持在高酸度([H₃PO₄]=5M)下的良好的分离因子(FS_{Yb/Fe}>200)。

[0475] 通过将实施例13和14的结果与实施例15的结果进行比较,可观察到,与在相对于酰胺基团(实施例15中 $R_2=CH_3$)的 α 位包括支链的萃取剂相比,在相对于磷酸酯基团(实施例13中 $R_1=Oct$;或实施例14中 $R_1=CH_3$)的 α 位包括支链的萃取剂导致改进的Yb萃取性能,尤其对于 $[H_3PO_4]$ 的低摩尔浓度(0.5M和1M)的情况。对于1M和3M的 $[H_3PO_4]$ 摩尔浓度尤其获得了最佳效果/选择性。

[0476] 此外,萃取剂包括在相对于磷酸酯基团的 α 位的支链时($R_1 \neq H$),观察到,与正辛基支链(实施例13中 $R_1=Oct$)相比,当该支链为甲基支链(实施例14中 $R_1=CH_3$)时,Yb萃取性能得到提高。

[0477] 参考文献

[0478] [1]S.Ansari et al.,Chem.Rev.,2012,112,1751-1772.

[0479] [2]H.Narita et al.,Solvent Extraction Research and Development,Japan,2013,20,115-121.

[0480] [3]M.Iqbal et al.,New J.Chem.,2012,36,2048-2059.