



(43) Date de la publication internationale
10 novembre 2016 (10.11.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/177695 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C22B 3/26 (2006.01) C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/059827

(22) Date de dépôt international :
3 mai 2016 (03.05.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 54119 7 mai 2015 (07.05.2015) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; Bat le Ponant 25 rue Leblanc, 75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR). UNIVERSITE DE MONTPELLIER [FR/FR]; 163 rue Auguste Broussonnet, 34090 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs : MARY, Fanny; 9 chemin de Turine, 84600 Valreas (FR). ARRACHART, Guilhem; 619 route de St Geniès, 30126 Saint-laurent-des-arbres (FR). PELLET-

ROSTAING, Stéphane; 4 allée Marcel Achard, 69100 Villeurbanne (FR). LEYDIER, Antoine; 12 impasse du Dr Calmette, 42100 Saint Etienne (FR). DUBOIS, Véronique; 15 Résidence des Portes de l'Oppidum, 30330 Gaudjac (FR).

(74) Mandataire : BREVALEX; 95, rue d'Amsterdam, 75378 Paris Cedex 8 (FR).

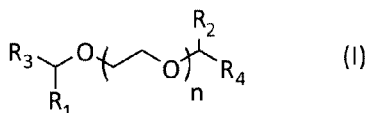
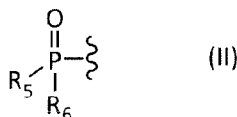
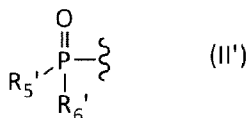
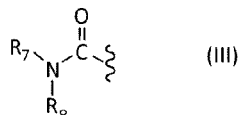
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : USE OF NOVEL COMPOUNDS FOR SELECTIVELY EXTRACTING RARE EARTHS FROM AQUEOUS SOLUTIONS INCLUDING PHOSPHORIC ACID AND ASSOCIATED EXTRACTION METHOD

(54) Titre : UTILISATION DE NOUVEAUX COMPOSÉS POUR L'EXTRACTION SÉLECTIVE DE TERRES RARES DE SOLUTIONS AQUEUSES COMPRENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET PROCÉDÉ D'EXTRACTION ASSOCIÉ



(57) Abstract : The invention relates to the use, as an extraction agent for extracting at least one rare earth from an aqueous phase including phosphoric acid, of at least one compound of the following general formula (I): where n is an integer equal to 0, 1 or 2; R₁ and R₂ are H or an aliphatic hydrocarbon group; one of R₃ and R₄ has the following formula (II): where R₅ and R₆ are a hydrocarbon, hydroxyl or alkoxy group; and the other one of R₃ and R₄ has one of the following formulas (II') and (III): where R₅' and R₆' are a hydrocarbon, hydroxyl or alkoxy group; and R₇ and R₈ are H or an aliphatic hydrocarbon group. The invention also relates to a method for recovering at least one rare earth using said compound, as well as to specific compounds as such.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, **Publiée :**
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, — *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

L'invention se rapporte à l'utilisation en tant qu'extractant, pour extraire au moins une terre rare d'une phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, d'au moins un composé qui répond à la formule générale (I) suivante : dans laquelle n représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, R_1 et R_2 représentent H ou un groupe hydrocarboné aliphatique, l'un parmi R_3 et R_4 répond à la formule (II) suivante : dans laquelle R_5 et R_6 représentent un groupe hydrocarboné, hydroxyle ou alcoxyle, et l'autre parmi R_3 et R_4 répond à l'une des formules (II') et (III) suivantes : avec R_5' et R_6' représentent un groupe hydrocarboné, hydroxyle ou alcoxyle, et R_7 et R_8 représentent H ou un groupe hydrocarboné aliphatique. L'invention se rapporte également à un procédé de récupération d'au moins une terre rare mettant en œuvre ce composé ainsi qu'à des composés particuliers en tant que tels.

**UTILISATION DE NOUVEAUX COMPOSÉS POUR L'EXTRACTION SÉLECTIVE DE TERRES
RARES DE SOLUTIONS AQUEUSES COMPRENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET
PROCÉDÉ D'EXTRACTION ASSOCIÉ**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine de l'extraction de terres
5 rares de phases aqueuses acides dans lesquelles lesdites terres rares sont présentes.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'utilisation d'au moins un
composé spécifique en tant qu'extractant, pour extraire au moins une terre rare d'une
phase aqueuse acide dans laquelle ladite au moins une terre rare est présente.

L'invention se rapporte également à un procédé de récupération d'au
10 moins une terre rare présente dans une phase aqueuse acide, ledit procédé mettant en
œuvre ce composé spécifique.

La phase aqueuse acide dont peuvent être extraites, ou à partir de
laquelle peuvent être récupérées, la ou les terres rares est une solution aqueuse
comprenant de l'acide phosphorique. Une telle solution aqueuse peut notamment être
15 une solution d'attaque acide d'un concentré de minerais ou de déchets comprenant ladite
au moins une terre rare.

La présente invention trouve notamment application dans le traitement
de minerais naturels et/ou de déchets industriels en vue de valoriser les terres rares
présentes dans ces derniers.

20 La présente invention se rapporte enfin à certains composés spécifiques
dont l'utilisation est mentionnée ci-dessus.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les terres rares regroupent des métaux se caractérisant par des
propriétés voisines, à savoir le scandium (Sc), l'yttrium (Y) ainsi que l'ensemble des
25 lanthanides, ces derniers correspondant aux éléments chimiques répertoriés dans le

tableau périodique des éléments de Mendeleïev qui ont un numéro atomique allant de 57 pour le lanthane (La) à 71 pour le lutécium (Lu).

Les terres rares sont généralement classées en deux catégories : les terres cériques, ou terres rares légères, qui regroupent Sc, Y ainsi que les métaux allant du lanthane (La) au néodyme (Nd), et les terres rares lourdes, ou groupe yttrique, qui regroupent les métaux allant du prométhium (Pm) au lutécium (Lu).

Les propriétés voisines des terres rares sont notamment liées à leur configuration électronique, en particulier à la spécificité de leur sous-couche électronique 4f qui permet de nombreuses transitions optiques et leur confère des propriétés magnétiques et catalytiques particulières. De par ces propriétés remarquables, les terres rares sont utilisées dans de nombreuses applications de haute technologie telles que les lasers, les aimants permanents, les batteries ou encore les ampoules à basse consommation.

Les terres rares font, par conséquent, partie des métaux dits "technologiques" dont l'approvisionnement est stratégique, mais également menacé sous l'effet de la croissance de la demande mondiale en ces métaux particuliers.

Parmi les sources de terres rares, on peut citer les dépôts de roches dures de bastnaésite ainsi que les dépôts alluvionnaires de monazite et de xénotime. À côté de ces minerais qui renferment les concentrations de terres rares les plus élevées, on peut également citer d'autres minerais, tels que les minerais de phosphate ou apatites, certes plus pauvres en lanthanides, mais dont l'exploitation et le traitement dans l'avenir pourront être rentables. Dans la suite de la présente description, les minerais qui viennent d'être cités et qui renferment des terres rares en plus ou moins grandes quantités sont désignés par l'expression de "minerais naturels".

Les terres rares étant également présentes dans de très nombreux équipements technologiques, la valorisation par le recyclage des déchets industriels provenant de tels équipements, et notamment provenant des déchets d'équipements électriques et électroniques, notés "DEEE" ou encore "D3E", représente une source non conventionnelle et alternative d'accès aux terres rares. Dans la suite de la présente

description, ces déchets industriels qui renferment des terres rares sont désignés par l'expression de "minerais industriels".

Les procédés actuellement utilisés pour récupérer les terres rares de ces minerais naturels ou industriels consistent à soumettre ces minerais, préalablement
5 broyés, à des traitements chimiques, par des réactifs acides ou basiques, pour obtenir un concentré minéral.

Ce concentré minéral est alors soumis à une attaque chimique pour permettre la mise en solution des terres rares qui y sont contenues. Cette attaque chimique est classiquement réalisée au moyen d'un ou de plusieurs réactifs acides parmi
10 lesquels l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou encore l'acide chlorhydrique.

La solution dite "solution d'attaque acide" ainsi obtenue est alors soumise à un traitement hydro-métallurgique basé sur la technique d'extraction liquide-liquide, technique qui consiste à mettre en contact la phase aqueuse constituée par cette
15 solution d'attaque acide avec une phase organique comprenant un ou plusieurs extractants, pour obtenir une extraction des terres rares, une telle extraction devant être, de préférence, simultanément performante et sélective.

Parmi les extractants utilisés industriellement pour l'extraction des terres rares, on peut citer l'acide *bis*-(2-éthylhexyl)phosphorique (ou HDEHP), l'acide 2-éthylhexyl-2-éthylhexylphosphonique (ou HEHEHP) ainsi que le phosphate de tri-*n*-butyle (ou TBP), le TBP étant l'extractant le plus utilisé à ce jour.
20

Outre le fait que le HDEHP permet une extraction des terres rares présentes dans une phase aqueuse fortement acide ($\text{pH} < 1$) tandis que le HEHEHP permet une extraction des terres rares présentes dans une phase aqueuse acide ayant un
25 $2 < \text{pH} < 3$, ces trois extractants HDEHP, HEHEHP et TBP se caractérisent par une extraction sélective des lanthanides lourds correspondant aux lanthanides dont le numéro atomique est de 61 ou plus (jusqu'à 71).

La mise en œuvre de tels extractants ne permet donc pas d'extraire l'ensemble des terres rares, mais seulement les terres rares lourdes. De surcroît, la mise

en œuvre des extractants HDEHP et HEHEHP impose des intervalles déterminés de concentration de l'acide présent dans la phase aqueuse.

Une publication récente de S. Ansari *et al.* ("*Chemistry of Diglycolamides : Promising Extractants for Actinide Partitioning*", Chemical Reviews, 2012, 112, 1751-1772), référencée [1] à la fin de la présente description, décrit l'utilisation de diglycolamides (ou DGA), parmi lesquels le *N,N,N',N'*-tétra-*n*-octyldiglycolamide (ou TODGA), comme composés convenant pour l'extraction de lanthanides et d'actinides présents dans une phase aqueuse comprenant de l'acide nitrique.

Toutefois, la publication [1] rapporte que l'extraction par le TODGA peut engendrer la formation d'une troisième phase, ce qui est rédhibitoire pour une mise en œuvre à l'échelle industrielle d'un procédé d'extraction. Pour remédier à la formation de cette troisième phase, la publication [1] propose d'associer le TODGA avec un modificateur de phase, en l'espèce le TBP. Dans une telle configuration, il n'y a donc plus un mais deux extractants à mettre en œuvre. Or, un tel système à deux extractants, qui nécessite notamment la détermination d'un ratio optimal de ceux-ci, est bien entendu de gestion plus délicate qu'un système à un seul extractant.

Dans la publication encore plus récente de H. Narita *et al.* ("*Separation of Rare Earth Elements from Base Metals in Concentrated HNO₃, H₂SO₄ and HCl Solutions with Diglycolamide* ", Solvent Extraction Research and Development, Japan, 2013, 20, 115-121), référencée [2], les auteurs décrivent l'utilisation de *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-di-*n*-octyldiglycolamide (ou MODGA) comme extractant du néodyme Nd(III) et du dysprosium Dy(III) présents dans des solutions aqueuses comprenant, en outre, du fer Fe(III), du nickel Ni(II) et des concentrations molaires variables et comprises entre 0,1 mol/L et 7 mol/L d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique ou encore d'acide sulfurique. D'après les résultats expérimentaux présentés dans cette publication [2], l'extraction de Nd et de Dy la plus performante et la plus sélective, par rapport à Fe et à Ni, est obtenue avec les solutions aqueuses comprenant de l'acide nitrique.

Si l'extraction par des diglycolamides des terres rares de phases aqueuses acides est connue des publications [1] et [2], on observe toutefois que seule

l'extraction à partir de phases aqueuses comprenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou, plus largement, de l'acide nitrique a été décrite.

Or, et comme illustré dans l'exemple 8 ci-après, les Inventeurs ont constaté que les performances d'extraction décrites dans la publication [1], avec le TODGA comme extractant et l'extraction étant réalisée à partir d'une phase aqueuse comprenant de l'acide nitrique, n'étaient pas transposables à une extraction réalisée à partir d'une phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique.

C'est sur la base de ce constat que les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir une nouvelle famille d'extractants qui présentent une grande affinité pour tout ou partie des terres rares et qui permettent, en conséquence, d'être utilisés pour extraire au moins une terre rare d'une phase aqueuse acide dans laquelle cette ou ces terres rares sont présentes, cette phase aqueuse acide comprenant, comme acide, de l'acide phosphorique et non de l'acide nitrique, chlorhydrique ou sulfurique.

L'extraction au moyen de cette nouvelle famille d'extractants doit pouvoir permettre d'extraire la majeure partie des terres rares présentes dans la phase aqueuse ou, au contraire, certaines de ces terres rares, par exemple en fonction de leur numéro atomique. L'extraction au moyen de ces extractants doit également tendre à être sélective vis-à-vis des éléments qui sont également susceptibles d'être présents dans la phase aqueuse acide mais qui ne sont pas des terres rares.

Les Inventeurs se sont également fixé pour but que cette extraction puisse être avantageusement mise en œuvre dans un intervalle de concentrations en acide phosphorique dans la phase aqueuse qui soit le plus large possible.

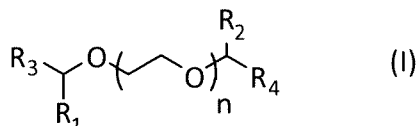
Les Inventeurs se sont en outre fixé pour but que cette extraction puisse être avantageusement mise en œuvre avec un seul extractant et ce, sans qu'une troisième phase ne se forme, permettant ainsi d'envisager favorablement une transposition à une échelle industrielle du procédé d'extraction correspondant.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Les buts précédemment énoncés ainsi que d'autres sont atteints, en premier lieu, par l'utilisation d'au moins un composé particulier en tant qu'extractant,

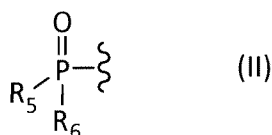
pour extraire au moins une terre rare d'une phase aqueuse dans laquelle ladite au moins une terre rare est présente, ladite phase aqueuse comprenant, en outre, de l'acide phosphorique.

Ce composé particulier dont l'utilisation fait l'objet de la présente invention est un composé qui répond à la formule générale (I) suivante :



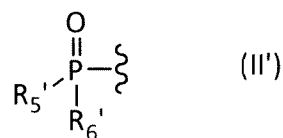
dans laquelle

- n représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2,
- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈,
- l'un parmi R₃ et R₄ répond à la formule (II) suivante :



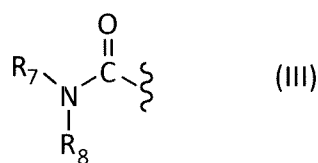
dans laquelle R_5 et R_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 , un groupe hydroxyle -OH ou un groupe alcoyle -OR, avec R représentant un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 , et

- l'autre parmi R_3 et R_4 répond :
 - soit à la formule (II') suivante :



dans laquelle R_5' et R_6' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 , un groupe hydroxyle -OH ou un groupe alcoxyle -OR', avec R' représentant un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 ,

soit à la formule (III) suivante :



dans laquelle R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 .

Dans ce qui précède et dans ce qui suit, on entend par :

- "groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ", tout groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, à chaîne linéaire ou ramifiée, qui comprend au total de 1 à 12 atomes de carbone ;
- "groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 ", tout groupe hydrocarboné non aromatique comprenant au moins un cycle, ledit cycle comprenant de 3 à 8 atomes de carbone, ce cycle pouvant être saturé ou, au contraire, comprendre une ou plusieurs insaturations, ce ou ces cycles pouvant en

5 outre être ramifiés, la ou les chaînes ramifiées comprenant alors de 1 à 6 atomes de carbone. Ainsi, ce groupe peut notamment être un groupe cycloalkyle (cyclopropane, cyclopentane, cyclohexane...), un groupe cycloalcényle (cyclopropényle, cyclopentényle, cyclohexényle...) ou encore un groupe cycloalcynyle ;

- 10 - "groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈", tout groupe hydrocarboné non aromatique comprenant au moins un cycle tel que défini à l'alinéa précédent ainsi que tout groupe hydrocarboné aromatique comprenant au moins un cycle, ce cycle comprenant de 3 à 8 atomes de carbone et répondant à la règle d'aromaticité de Hückel avec un nombre d'électrons π délocalisés égal à $4n + 2$. Ce ou ces cycles peuvent en outre être ramifiés, la ou les chaînes ramifiées comprenant alors de 1 à 6 atomes de carbone. Ainsi, ce groupe peut notamment être un groupe cycloalkyle, un groupe cycloalcényle, un groupe cycloalcynyle ou encore un groupe cycloaromatique tel qu'un groupe phényle ou benzyle.

15 En outre, l'expression "*de... à...*" qui vient d'être utilisée pour définir les intervalles et qui est utilisée dans la suite de la présente demande, doit être comprise comme définissant non seulement les valeurs de l'intervalle, mais également les valeurs des bornes de cet intervalle.

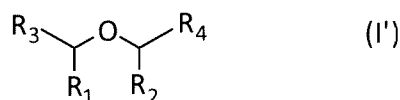
20 Les Inventeurs ont en effet constaté que, de manière surprenante et inattendue, l'utilisation des composés répondant à la formule générale (I) ci-dessus permet d'extraire, de manière performante et sélective, au moins une terre rare présente, et avantageusement au moins un lanthanide présent, dans une solution aqueuse comprenant, en outre, de l'acide phosphorique.

25 Or, si certains des composés répondant à la formule générale (I) ci-dessus ont déjà fait l'objet d'essais d'extraction, comme rapporté dans la publication, référencée [3], de M. Iqbal *et al.* ("*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), ces extractions ont été réalisées dans

des conditions similaires à celles décrites dans les publications [1] et [2], à savoir à partir de phases aqueuses comprenant de l'acide nitrique, et non de l'acide phosphorique.

Dans une version avantageuse, le composé de formule générale (I) dont l'utilisation fait l'objet de la présente invention est le composé dans lequel $n=0$ et qui

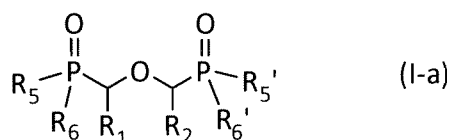
5 répond à la formule générale (I') suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis ci-dessus.

Dans une première version plus particulièrement avantageuse, la présente invention se rapporte à l'utilisation du composé qui répond à la formule

10 particulière (I-a) suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , $\text{R}_{5'}$ et $\text{R}_{6'}$ sont tels que définis ci-dessus, étant précisé que R_5 et/ou R_6 représentent un groupe hydroxyle -OH.

De manière préférentielle, dans la formule particulière (I-a) ci-dessus :

- l'un parmi R_5 et R_6 représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R_5 et R_6 représente un groupe alcoyle -OR, avec R représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_2 à C_8 , avantageusement en C_4 , et
- $\text{R}_{5'}$ et $\text{R}_{6'}$ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_4 à C_{10} , avantageusement en C_8 .

Le composé de formule particulière (I-a) dans lequel R_5 , R_6 , $\text{R}_{5'}$ et $\text{R}_{6'}$ sont tels qu'ils viennent d'être définis ci-dessus, correspond à un composé bifonctionnel comprenant un groupement phosphinate -PO(OH)(OR) et un groupement oxyde de phosphine -POR $_{5'}$ R $_{6'}$.

De manière également préférentielle, dans la formule particulière (I-a) ci-dessus, et selon une première variante, R_1 et R_2 représentent chacun un atome d'hydrogène.

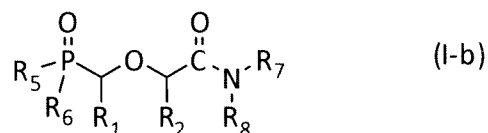
Comme démontré dans l'exemple 9 ci-après, l'utilisation d'un tel composé bifonctionnel comprenant un groupement phosphinate et un groupement oxyde de phosphine et dans lequel $R_1=R_2=H$ permet d'extraire les terres rares lourdes (telles que l'ytterbium Yb) de manière performante et particulièrement sélective, que ce soit vis-à-vis des terres rares de plus faible numéro atomique (telles que La, Nd, Gd et Dy) ou des impuretés (représentées dans tous les exemples par Fe) et ce, quelle que soit la concentration d'acide phosphorique.

De manière également préférentielle, dans la formule particulière (I-a) ci-dessus, et selon une deuxième variante, au moins l'un parmi R_1 et R_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

Ainsi, et selon un premier aspect de cette deuxième variante, dans la formule particulière (I-a) ci-dessus, R_1 et R_2 représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

Selon un second aspect de cette deuxième variante, dans la formule particulière (I-a) ci-dessus, l'un parmi R_1 et R_2 représente un atome d'hydrogène et l'autre parmi R_1 et R_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

Dans une deuxième version plus particulièrement avantageuse, la présente invention se rapporte à l'utilisation du composé qui répond à la formule particulière (I-b) suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 et R_8 sont tels que définis ci-dessus, étant précisé que R_5 et/ou R_6 représentent un groupe hydroxyle -OH.

De manière préférentielle, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus :

- l'un parmi R_5 et R_6 représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R_5 et R_6 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_4 à C_{10} , avantageusement en C_8 ou un groupe alcoyle -OR, avec R représentant

un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₈, avantageusement en C₄,
et

- R₇ et R₈ représentent préférentiellement, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀,
avantageusement en C₈.

Ainsi, dans le cas où l'un parmi R₅ et R₆ représente -OH, l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié tel que précisé ci-dessus et que R₇ et R₈ sont tels que définis ci-dessus, le composé de formule particulière (I-b) correspond à un composé bifonctionnel comprenant un groupement phosphinate -PO(OH)R₆ ou -PO(OH)R₅ et un groupement amide -COR₇R₈.

Ainsi, dans le cas où l'un parmi R₅ et R₆ représente -OH, l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alcoyle -OR tel que précisé ci-dessus et que R₇ et R₈ sont tels que définis ci-dessus, le composé de formule particulière (I-b) correspond à un composé bifonctionnel comprenant un groupement phosphonate -PO(OH)(OR) et un groupement amide -COR₇R₈.

De manière également préférentielle, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, et selon une première variante, R₁ et R₂ représentent chacun un atome d'hydrogène.

Comme démontré dans les exemples 11 et 12 ci-après, l'utilisation d'un tel composé bifonctionnel comprenant un groupement phosphonate et un groupement amide et dans lequel R₁=R₂=H permet d'extraire, de manière groupée, l'ensemble des terres rares lourdes testées (Gd, Dy et Yb) ainsi que certaines terres rares légères (Nd, mais pas La) et ce, quelle que soit la concentration d'acide phosphorique de la phase aqueuse, l'extraction de Yb étant en outre particulièrement sélective vis-à-vis des impuretés (Fe).

De manière également préférentielle, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, et selon une deuxième variante, au moins l'un parmi R₁ et R₂ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀, avantageusement en C₁ à C₈.

Ainsi, et selon un premier aspect de cette deuxième variante, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, R_1 et R_2 représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

Selon un second aspect de cette deuxième variante, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, l'un parmi R_1 et R_2 représente un atome d'hydrogène et l'autre parmi R_1 et R_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

Selon le second aspect de cette deuxième variante, le composé de formule particulière (I-b) dont l'utilisation fait l'objet de la présente invention peut comprendre une ramification en alpha de l'éther, soit du côté du groupement phosphonate (auquel cas $R_2=H$), soit du côté du groupement amide (auquel cas $R_1=H$).

Selon ce second aspect, le composé de formule particulière (I-b) est avantageusement celui dans lequel R_2 représente un atome d'hydrogène.

Typiquement, et en référence à ce qui vient d'être décrit, les composés répondant à la formule générale (I) et, parmi ceux-ci, les composés répondant aux formules particulières (I-a) et (I-b), sont utilisés, conformément à la présente invention, en tant qu'extractants pour extraire au moins une terre rare d'une phase aqueuse dans laquelle ladite au moins une terre rare est présente, ladite phase aqueuse comprenant, en outre, de l'acide phosphorique.

Selon une variante avantageuse de l'invention, la phase aqueuse est une solution d'attaque acide, typiquement par un ou plusieurs acides inorganiques, d'un concentré d'un minerai naturel ou urbain comprenant ladite au moins une terre rare. La présence d'acide phosphorique dans cette solution d'attaque acide résulte de la mise en œuvre d'acide phosphorique comme acide inorganique et/ou de sa formation *in situ* compte tenu de la présence de précurseurs d'un tel acide, tels que les phosphates naturels.

On rappelle que le minerai urbain peut notamment provenir du recyclage de déchets industriels tels que des déchets d'équipements électriques et électroniques (D3E).

Selon une autre variante avantageuse de l'invention, la phase aqueuse comprend au moins 0,1 mol/L, avantageusement de 0,2 mol/L à 8 mol/L, et préférentiellement de 0,5 mol/L à 5 mol/L, d'acide phosphorique.

5 Selon une autre variante avantageuse de l'invention, l'extraction est réalisée par la technique d'extraction liquide-liquide, technique qui met en contact cette phase aqueuse comprenant la ou les terres rares, avantageusement le ou les lanthanides, et l'acide phosphorique avec une phase organique comprenant l'un ou plusieurs de ces composés mentionnés ci-dessus, préférentiellement un seul de ces composés.

10 Selon une autre variante avantageuse de l'invention, cette extraction liquide-liquide est réalisée au moyen d'une phase organique comprenant au moins 10^{-3} mol/L, avantageusement de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 1 mol/L, et préférentiellement de 10^{-2} mol/L à 10^{-1} mol/L, du composé en solution dans un diluant organique.

15 Ce diluant organique est avantageusement de type aliphatique, et peut notamment être le *n*-docédane, le tétrapropylène hydrogéné (TPH), le kérosène ou une isoparaffine telle que l'Isane®IP 185 commercialisée par la société Total.

La présente invention se rapporte, en deuxième lieu, à un procédé de récupération d'au moins une terre rare présente, et avantageusement d'au moins un lanthanide présent, dans une phase aqueuse, ladite phase aqueuse comprenant, en outre, de l'acide phosphorique.

20 Selon l'invention, ce procédé de récupération comprend les étapes suivantes :

a) l'extraction de ladite au moins une terre rare, avantageusement dudit au moins un lanthanide, de la phase aqueuse par mise en contact de la phase aqueuse avec une phase organique comprenant au moins un composé tel que défini ci-dessus, puis séparation de la phase aqueuse de la phase organique ; et

25

b) la désextraction de ladite au moins une terre rare présente, avantageusement dudit au moins un lanthanide présent, dans la phase organique telle qu'obtenue à l'issue de l'étape a) par mise en contact de cette phase organique avec une phase aqueuse, puis séparation de la phase organique de la phase aqueuse.

Dans l'étape a) de ce procédé selon l'invention, le composé présent dans la phase organique est le composé tel que défini ci-avant, étant précisé que les caractéristiques avantageuses de ce composé peuvent être prises seules ou en combinaison.

5 De la même manière, les phases aqueuse et organique mises en œuvre lors de l'étape a) du procédé selon l'invention peuvent être telles que définies ci-dessus, en relation avec l'utilisation du composé, et peuvent présenter les caractéristiques avantageuses décrites ci-dessus pour ces phases aqueuse et organique, seules ou en combinaison.

10 Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, lors de l'étape a), on ajoute à la phase aqueuse au moins un sel, tel qu'un sel de nitrate, ou de sulfate, d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, qui permet d'augmenter la force ionique de cette solution aqueuse.

L'introduction d'un tel sel a pour effet d'augmenter la performance de
15 l'extraction pour l'ensemble des terres rares (voir exemples 11 et 12 ci-après).

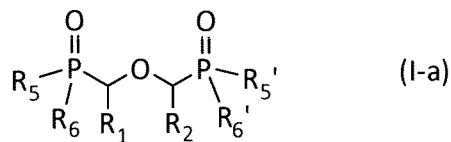
Un tel sel peut notamment être choisi parmi le nitrate de sodium, de lithium ou de potassium. Ce sel est avantageusement le nitrate de sodium.

La concentration molaire en sel(s), dans la phase aqueuse, est de 0,01 mol/L à 4 mol/L, avantageusement de 0,05 mol/L à 3 mol/L et, préférentiellement,
20 de 0,1 mol/L à 2 mol/L.

Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, la phase aqueuse mise en œuvre lors de l'étape a) est une solution d'attaque acide, par l'acide phosphorique, d'un concentré d'un minerai naturel ou urbain comprenant ladite au moins une terre rare.

25 La présente invention se rapporte, en troisième lieu, à des composés particuliers qui, à la connaissance des inventeurs, n'ont pas été décrits à ce jour.

Dans une première version, le composé selon l'invention répond à la formule particulière (I-a) suivante :



- R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 ,
- l'un parmi R_5 et R_6 représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R_5 et R_6 représente un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 , un groupe hydroxyle -OH ou un groupe alcoyle -OR, avec R représentant

un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, et

- R₇ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈.

De manière préférentielle, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, R₅ et R₆ sont tels que :

- l'un parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈, ou un groupe alcoxyle -OR, avec R représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₈, avantageusement en C₄, et

- R₇ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈.

Ainsi, et comme déjà indiqué précédemment, le composé de formule particulière (I-b) peut correspondre à un composé bifonctionnel qui comprend :

- soit un groupement phosphinate -PO(OH)R₆ ou -PO(OH)R₅ et un groupement amide -COR₇R₈, dans le cas où l'un parmi R₅ et R₆ représente -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alkyle tel que précisé ci-dessus,
- soit un groupement phosphonate -PO(OH)(OR) et un groupement amide -COR₇R₈, dans le cas où l'un parmi R₅ et R₆ représente -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alcoxyle -OR tel que précisé ci-dessus.

De manière également préférentielle, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, et selon une première variante, R₁ et R₂ représentent chacun un atome d'hydrogène.

De manière également préférentielle, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, et selon une deuxième variante, au moins l'un parmi R_1 et R_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

5 Ainsi, et selon un premier aspect de cette deuxième variante, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, R_1 et R_2 représentent chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

10 Selon un second aspect de cette deuxième variante, dans la formule particulière (I-b) ci-dessus, l'un parmi R_1 et R_2 représente un atome d'hydrogène et l'autre parmi R_1 et R_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

Selon le second aspect de cette deuxième variante, le composé de formule particulière (I-b) dont l'utilisation fait l'objet de la présente invention peut comprendre une ramification en alpha de l'éther, soit du côté du groupement phosphonate (auquel cas $R_2=H$), soit du côté du groupement amide (auquel cas $R_1=H$).

15 Selon ce second aspect, le composé de formule particulière (I-b) est avantageusement celui dans lequel R_2 représente un atome d'hydrogène.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples qui suivent et qui se rapportent à la synthèse de composés conformes à l'invention ainsi qu'à des essais qui mettent en évidence l'aptitude de ces composés à extraire tout ou partie des terres rares de solutions aqueuses comprenant de l'acide phosphorique et dans lesquelles lesdites terres rares sont présentes.

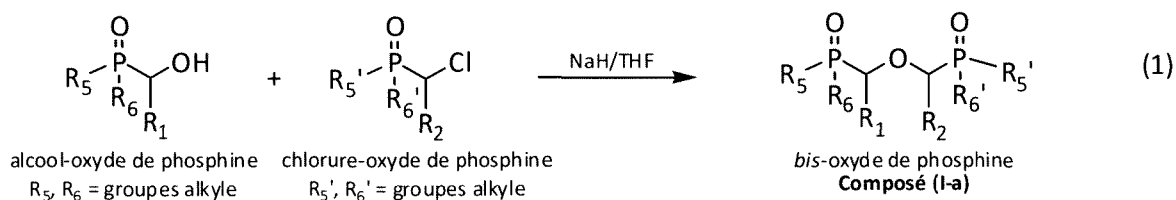
Il est précisé que ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration des objets de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de ces objets.

EXEMPLES

SYNTHÈSE DE COMPOSÉS CONFORMES À L'INVENTION**Exemple 1 : Synthèse d'un *bis*-oxyde de phosphine**

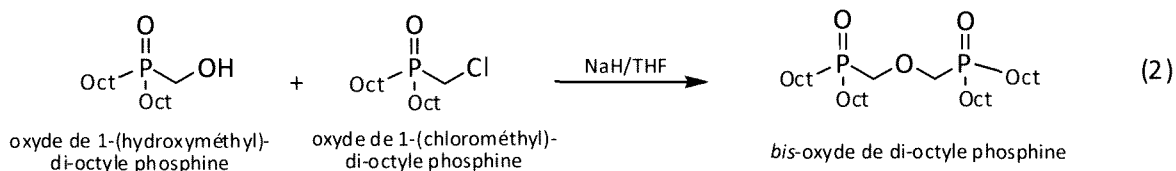
5 La synthèse met en œuvre un alcool-oxyde de phosphine avec un chlorure-oxyde de phosphine, selon la réaction de Williamson, en présence d'hydruure de sodium (NaH) dans le tétrahydrofurane (THF).

La réaction correspondante, notée (1), est la suivante :



10 Plus particulièrement, la synthèse visée ici est celle du *bis*-oxyde de di-octyle phosphine, qui correspond au composé de formule (I-a) dans lequel $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ et $\text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{R}_5' = \text{R}_6' = n\text{-C}_8\text{H}_{17} = n\text{-octyle}$ (ci-après abrégé "Oct").

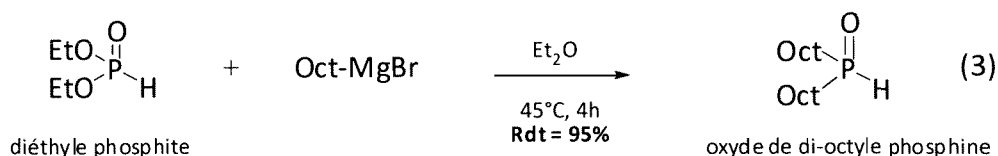
Le *bis*-oxyde de di-octyle phosphine est obtenu par la mise en œuvre de la réaction (2) suivante :

**1.1 Synthèse de l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine**

La synthèse de l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine est réalisée à partir de l'oxyde de di-octyle phosphine, cet oxyde de di-octyle phosphine étant lui-même synthétisé à partir d'une phosphite.

1.1.1 Synthèse de l'oxyde de di-octyle phosphine

20 L'oxyde de di-octyle phosphine est synthétisé à partir de la diéthyle phosphite, selon la réaction (3) suivante :



Le protocole opératoire suivi pour la mise en œuvre de la réaction (3) est le suivant : à une suspension de *n*-octyle magnésien (noté Oct-MgBr) à 2 mol/L dans l'éther (100 mL, soit environ 3 eq) est ajoutée goutte à goutte, à 0°C et sous agitation, la diéthyle phosphite (1 eq, soit 13,5 g ou 70 mmol). Après addition totale, le mélange est porté lentement à température ambiante puis à 45°C pendant 4 h. Le mélange est ensuite acidifié à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique H₂SO₄ à 25% ajoutée goutte à goutte à 0°C. Une fois l'effervescence stoppée, une même quantité d'eau et d'éther est ajoutée au mélange. La phase organique est ensuite séparée et lavée successivement avec une solution de carbonate de potassium K₂CO₃ à 10% (2 fois), avec de l'eau (2 fois) puis avec de la saumure (2 fois). La phase organique est ensuite séchée sur du sulfate de sodium Na₂SO₄, filtrée puis concentrée pour obtenir l'oxyde de di-octyle phosphine (rendement de 95%) qui se présente sous la forme d'une poudre blanche.

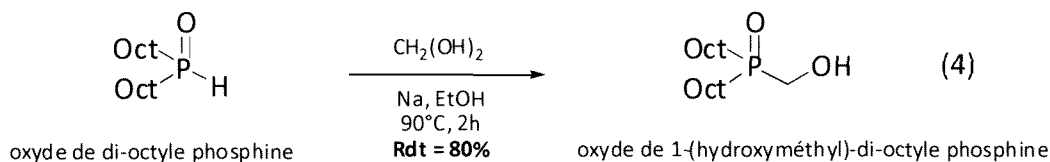
Les données de caractérisation de cet oxyde de di-octyle phosphine sont les suivantes :

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7,38 (d, 1H, P-H) ; 1,82-1,53 (m, 8H, CH₂-CH₂-P) ; 1,41-1,22 (m, 20H, CH₂) ; 0,85 (m, 6H, CH₃)

RMN ³¹P (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 35,3

1.1.2 Synthèse de l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine

L'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine est synthétisé à partir de l'oxyde de di-octyle phosphine tel qu'obtenu précédemment (voir paragraphe 1.1.1), selon la réaction (4) suivante :



Le protocole opératoire suivi pour la mise en œuvre de la réaction (4) est le suivant : à une solution de d'oxyde de di-octyle phosphine (1 eq) dans l'éthanol

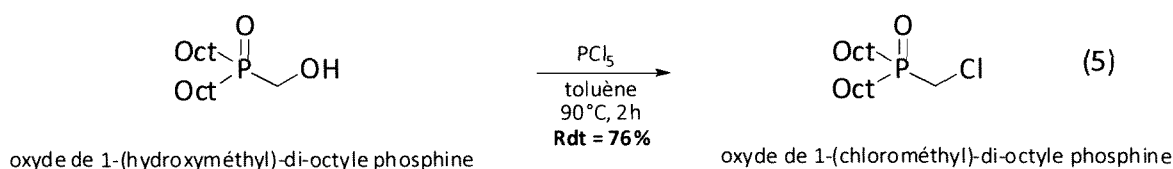
(0,5 mol/L), sont ajoutés, sous agitation, du sodium Na (préalablement activé dans le méthanol) puis du paraformaldéhyde (1,2 eq). Le mélange est ensuite porté à reflux (80°C) pendant 2 h. Le solvant est ensuite évaporé. Le mélange est alors repris dans le dichlorométhane (DCM), puis lavé à l'eau (2 fois) et à la saumure (2 fois). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée pour obtenir l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine (rendement de 80%) qui se présente sous la forme d'une huile très visqueuse.

Les données de caractérisation de cet oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine sont les suivantes :

RMN ¹H (400 MHz, 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)
RMN ³¹P (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 49,1

1.2 Synthèse de l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine

La synthèse de l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine est réalisée à partir de l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine tel qu'obtenu précédemment (voir paragraphe 1.1.2), selon la réaction (5) suivante :



Le protocole opératoire suivi pour la mise en œuvre de la réaction (5) est le suivant : à une solution formée de l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine (1 eq) dans du toluène anhydre (0.5 mol/L) est ajouté, à 0°C et sous agitation, du pentachlorure de phosphore PCl₅ (2 eq) par petites portions. Après addition totale, le mélange est lentement porté à température ambiante puis à reflux (110°C) pendant 2 h. L'excès de PCl₅ est ensuite neutralisé par ajout, goutte à goutte, d'eau à 0°C. Une fois l'effervescence stoppée, une quantité d'eau égale à la moitié du volume de toluène est ajoutée et le mélange est agité pendant 10 min. La phase organique est ensuite séparée et lavée avec une solution de soude NaOH (0,5M) et à la saumure. Elle est ensuite séchée

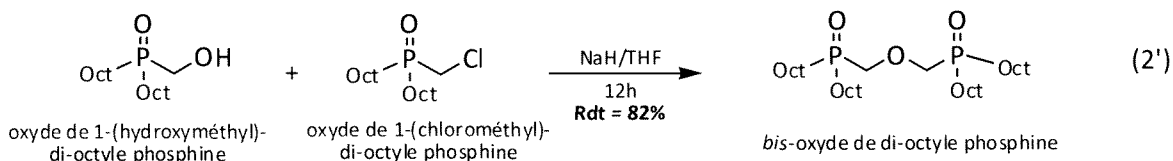
sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée pour obtenir l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine (rendement de 76%) qui se présente sous la forme d'une huile visqueuse.

Les données de caractérisation de cet oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine sont les suivantes :

- 5 **RMN ¹H** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3,58 (d, 2H, J = 8 Hz, 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)
RMN ³¹P (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 49,3

1.3 Synthèse du bis-oxyde de di-octyle phosphine

- 10 La synthèse du bis-oxyde de di-octyle phosphine est obtenue par la réaction de l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine et de l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine synthétisés précédemment (voir respectivement les paragraphes 1.1 et 1.2 ci-dessus), selon la réaction (2') suivante :



- 15 Le protocole opératoire suivi pour la mise en œuvre de cette réaction (2') est le suivant : à une suspension d'hydruure de sodium NaH (4 eq, préalablement lavé 2 fois au pentane) dans du THF anhydre (1 mol/L), est ajoutée goutte à goutte une solution formée par l'oxyde de 1-(hydroxyméthyl)-di-octyle phosphine dans du THF (1 eq à 0,5 mol/L). Après addition totale, le mélange est agité pendant 1 h puis on ajoute goutte à
- 20 goutte une solution formée par l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine (1,2 eq) dans du THF. Le mélange est ensuite agité pendant 12 h. Le brut est ensuite acidifié à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (3M), ajoutée goutte à goutte à 0°C. Le solvant est ensuite évaporé. Le brut est repris dans de l'acétate d'éthyle puis lavé avec HCl (3M) (2 fois) et à l'eau (2 fois). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis
- 25 concentrée à l'évaporateur rotatif. Le brut obtenu est ensuite purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle pour obtenir le bis-oxyde de di-octyle phosphine (avec un rendement de 82%) qui se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Les données de caractérisation de ce *bis*-oxyde de di-octyle phosphine sont les suivantes :

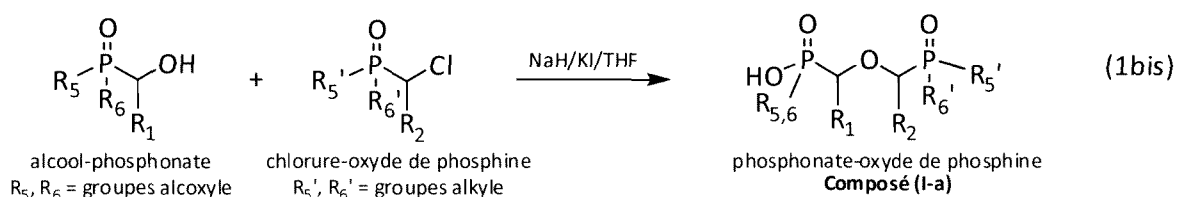
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3,90 (d, 4H, $J = 6,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1,78-1,57 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}$) ; 1,42-1,27 (m, 40H, CH_2) ; 0,90 (m, 12H, CH_3)

5 **RMN ^{31}P** (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 46,1

Exemple 2 : Synthèse d'un phosphonate-oxyde de phosphine

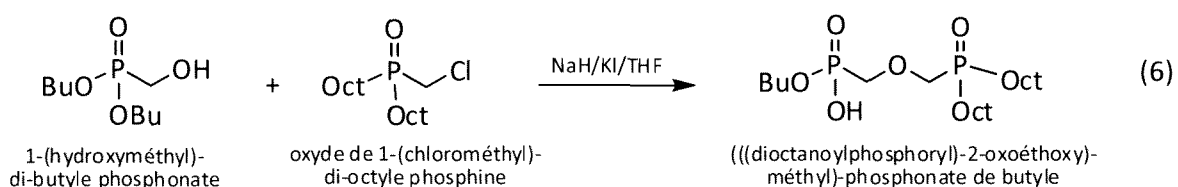
La synthèse met en œuvre un alcool-phosphonate avec un chlorure-oxyde de phosphine, selon la réaction de Williamson, en présence d'hydruure de sodium (NaH) et d'iodure de potassium (KI) dans du tétrahydrofurane (THF).

La réaction correspondante, notée (1bis), est la suivante, étant précisé que l'un des groupes alcoyles parmi R_5 et R_6 s'hydrolyse lors de cette réaction :



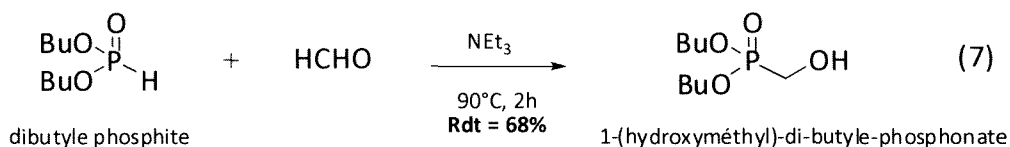
Plus particulièrement, la synthèse visée ici est celle du (((dioctanoylphosphoryl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle, qui correspond au composé de formule (I-a) dans lequel $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, l'un parmi R_5 et R_6 est un -OH et l'autre parmi R_5 et R_6 est $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (ci-après abrégé "BuO") et $\text{R}_5' = \text{R}_6' = n\text{-octyle}$ (ci-après abrégé "Oct").

Le (((dioctanoylphosphoryl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle est obtenu par la mise en œuvre de la réaction (6) suivante :



2.1 Synthèse du 1-(hydroxyméthyl)-di-butyle-phosphonate

La synthèse du 1-(hydroxyméthyl)-di-butyle-phosphonate est réalisée à partir d'une phosphite, en l'espèce, la dibutyle phosphite, selon la réaction (7) suivante :



Le protocole opératoire suivi pour la mise en œuvre de la réaction (7) est le suivant : un mélange de dibutyle phosphite (1 eq) et de formaldéhyde (1,2 eq) dans de la triéthylamine NEt_3 est porté à reflux (90°C) sous agitation pendant 2 h. La triéthylamine est ensuite évaporée. Le brut est repris dans du DCM puis lavé avec une solution de NaHCO_3 saturée (2 fois) et avec de la saumure (2 fois). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée à l'évaporateur rotatif. L'excès de formaldéhyde est distillé au four à boule sous pression réduite. Le brut obtenu est ensuite purifié par chromatographie flash sur colonne de gel de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle de 100/50 à 50/100, v/v) pour obtenir le 1-(hydroxyméthyl)-di-butyle-phosphonate (rendement de 68%) qui se présente sous la forme d'une huile visqueuse.

Les données de caractérisation de ce 1-(hydroxyméthyl)-di-butyle-phosphonate sont les suivantes :

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,84 (s, 1H, OH) ; 4,14-4,08 (m, 2H, O- CH_2) ; 3,92 (d, 4H, $J = 6$ 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, $J = 7,4$ Hz, CH_3)

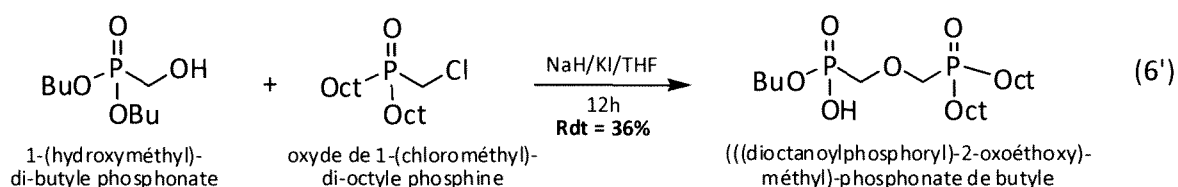
RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 24,5

2.2 Synthèse de l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine

La synthèse de l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine est réalisée conformément à la réaction (5) et au protocole opératoire décrits au paragraphe 1.2 ci-dessus.

2.3 Synthèse du (((dioctanoylphosphoryl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle

La synthèse du (((dioctanoylphosphoryl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle est obtenue par la réaction du 1-(hydroxyméthyl)-di-butyle phosphonate et de l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine synthétisés précédemment (voir respectivement les paragraphes 2.1 et 1.2 ci-dessus), selon la réaction (6') suivante :



Le protocole opératoire suivi pour la mise en œuvre de cette réaction (6') est le suivant : à une suspension d'hydrure de sodium NaH (4 eq, préalablement lavé 2 fois au pentane) dans du THF anhydre (1 mol/L), et en présence de iodure de potassium KI (1 eq), est ajoutée goutte à goutte une solution formée par le 1-(hydroxyméthyl)-di-butyle phosphonate dans du THF (1 eq à 0,5 mol/L). Après addition totale, le mélange est agité pendant 1 h puis on ajoute goutte à goutte une solution formée par l'oxyde de 1-(chlorométhyl)-di-octyle phosphine (1,2 eq) dans du THF. Le mélange est ensuite agité pendant 12 h. Le brut est ensuite acidifié à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (3M), ajoutée goutte à goutte à 0°C. Le solvant est ensuite évaporé. Le brut est repris dans de l'acétate d'éthyle puis lavé avec HCl (3M) (2 fois) et à l'eau (2 fois). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le brut obtenu est ensuite purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle pour obtenir le (((dioctanoylphosphoryl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle (avec un rendement de 36%) qui se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Les données de caractérisation de ce (((dioctanoylphosphoryl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle sont les suivantes :

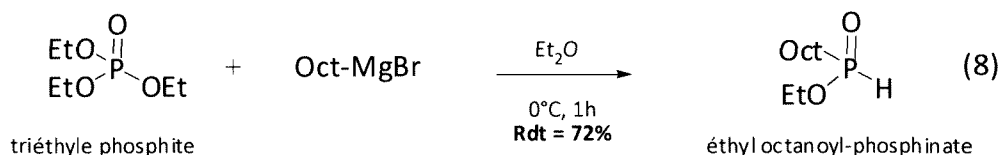
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9,68 (s, 1H, OH) ; 4,17-4,05 (m, 4H, CH₂-O et O-CH₂-P-O) ; 3,95 (d, 2H, J = 7,6 Hz, P-CH₂-O) ; 1,86-1,78 (m, 4H, CH₂-P) ; 1,71-1,55 (m, 6H, CH₂-CH₂-P et O-CH₂-CH₂) ; 1,47-1,25 (m, 22H, CH₂) ; 0,97-0,87 (m, 9H, CH₃)

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 51,9 ; 19,8

HRMS (EI+) : calculée pour $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{P}_2$: 454,3055 ; trouvée : 454,3055

Exemple 3 : Synthèse d'un phosphinate

5 L'éthyl octanoyl-phosphinate, ou octyl éthoxyphosphinate, est synthétisé à partir de la triéthyle phosphite, selon la réaction (8) suivante :



Le protocole opératoire suivi pour la mise en œuvre de la réaction (8) est le suivant : à une suspension de *n*-octyle magnésien (noté Oct-MgBr) à 2 mol/L dans l'éther (20 mL, soit environ 1,5 eq) est ajoutée goutte à goutte, sur une période de 1 h, à 0°C et sous atmosphère d'argon, la triéthyle phosphite (10 mL ou 57,5 mmol). Après addition totale, le mélange est agité vigoureusement puis une solution de HCl à 1 M (50 mL) est ajoutée jusqu'à dissolution complète des sels (l'ajout d'éther peut éventuellement être nécessaire). Le mélange est porté lentement à température ambiante puis à 45°C pendant 4 h. Le mélange est ensuite extrait avec 100 mL d'éther (2 fois). La phase organique est ensuite séparée et lavée successivement avec 100 mL de HCl à 1 M, avec 100 mL d'eau puis avec 100 mL de saumure. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 , et le solvant est évaporé. Après purification par chromatographie flash sur colonne de gel de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle), on isole l'éthyl octanoyl-phosphinate (rendement de 72%) qui se présente sous la forme d'une huile incolore.

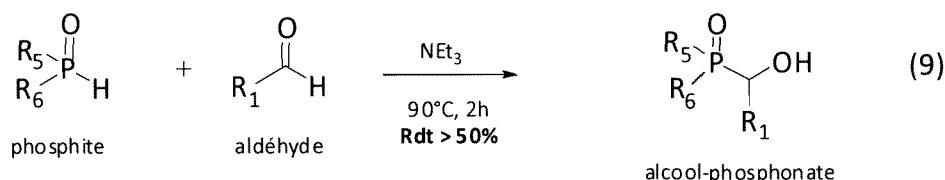
Les données de caractérisation de cet éthyl octanoyl-phosphinate sont les suivantes :

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) 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, CH₂ et O-CH₂-CH₃) ; 0,89 (t, 3H, $J = 7$ Hz, CH₃)

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 39,0

Exemple 4 : Synthèse d'alcool-phosphonates

Un alcool-phosphonate peut être obtenu par la réaction d'une phosphite avec un aldéhyde selon la réaction (9) suivante :

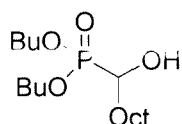


Ainsi, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe 2.1 ci-dessus, le 1-(hydroxyméthyl)-di-butyle phosphonate a été synthétisé par la réaction de la dibutyle phosphite ($\text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) avec du formaldéhyde ($\text{R}_1 = \text{H}$).

D'autres alcool-phosphonates ont été synthétisés selon protocole opératoire suivant : un mélange de phosphite (1 eq) et d'aldéhyde (1,2 eq) dans de la triéthylamine est porté à reflux (90°C) sous agitation pendant 2 h. La triéthylamine est ensuite évaporée. Le brut est repris dans du DCM puis lavé avec une solution de NaHCO_3 saturée (2 fois) et avec de la saumure (2 fois). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis concentrée à l'évaporateur rotatif. L'excès de formaldéhyde est distillé au four à boule sous pression réduite. Le brut obtenu est ensuite purifié par chromatographie flash sur colonne de gel de silice (éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle de 100/50 à 50/100, v/v) pour obtenir l'alcool-phosphonate correspondant (avec un rendement supérieur à 50%) qui se présente sous la forme d'une huile visqueuse ou d'une poudre blanche, selon le cas.

4.1 Synthèse du 1-(hydroxynonyl)-di-butyle-phosphonate

Le 1-(hydroxynonyl)-di-butyle-phosphonate est l'alcool-phosphonate dans lequel $\text{R}_5 = \text{R}_6 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (BuO) et $\text{R}_1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct). Il répond ainsi à la formule suivante :



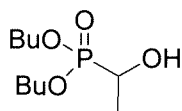
Les données de caractérisation de ce composé, synthétisé avec un rendement de 58%, sont les suivantes :

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,13-4,04 (m, 4H, O- CH_2) ; 3,85-3,80 (m, 1H, CH) ; 1,82-1,59 (m, 6H, CH_2) ; 1,42-1,24 (m, 16H, CH_2) ; 0,93-0,84 (m, 9H, CH_3)

5 **RMN ^{31}P** (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 25,4

4.2 Synthèse du 1-(hydroxyéthyl)-di-butyle-phosphonate

Le 1-(hydroxyéthyl)-di-butyle-phosphonate est l'alcool-phosphonate dans lequel $\text{R}_5 = \text{R}_6 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (BuO) et $\text{R}_1 = \text{CH}_3$. Il répond ainsi à la formule suivante :



10

Les données de caractérisation de ce composé, synthétisé avec un rendement de 54%, sont les suivantes :

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,87 (s, 1H, OH) ; 4,07-3,95 (m, 5H, CH et O- CH_2) ; 1,62-1,54 (m, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) ; 1,38-1,28 (m, 7H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ et CH_3) ; 0,86 (t, 6H, $J = 7,4$ Hz, CH_3)

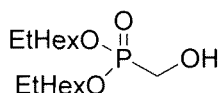
15

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 25,8

4.3 Synthèse du 1-(hydroxyméthyl)-di-éthylhexyle-phosphonate

Le 1-(hydroxyméthyl)-di-éthylhexyle-phosphonate est l'alcool-phosphonate dans lequel $\text{R}_5 = \text{R}_6 = 2\text{-éthylhexyl}$ (noté EtHex) et $\text{R}_1 = \text{H}$. Il répond ainsi à la formule suivante :

20



Les données de caractérisation de ce composé, synthétisé avec un rendement de 78%, sont les suivantes :

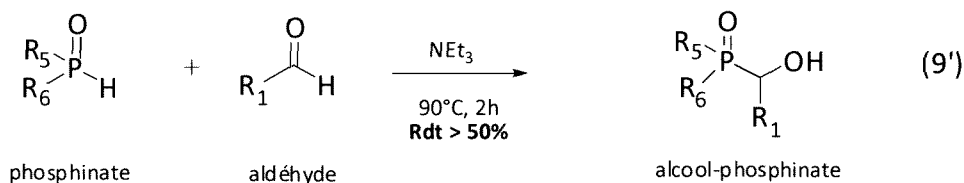
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,04-3,98 (m, 4H, O- CH_2) ; 3,92 (d, 2H, $J = 6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 1,60-1,54 (m, 2H, CH) ; 1,44-1,28 (m, 16H, CH_2) ; 0,91 (t, 6H, $J = 7,2$ Hz, CH_3)

25

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 24,2

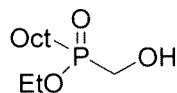
Exemple 5 : Synthèse d'un alcool-phosphinate

Un alcool-phosphinate peut être obtenu par la réaction d'un phosphinate avec un aldéhyde selon la réaction (9') suivante :



Ainsi, la synthèse du 1-(hydrométhyl)-éthyl octanoyl-phosphinate est obtenue par la réaction de l'éthyl octanoyl-phosphinate synthétisé conformément à l'exemple 3 avec du formaldéhyde.

Le 1-(hydroxyméthyl)-éthyl octanoyl-phosphinate est l'alcool-phosphinate dans lequel $\text{R}_5 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct), $\text{R}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (EtO) et $\text{R}_1 = \text{H}$. Il répond ainsi à la formule suivante :



Les données de caractérisation de ce composé, synthétisé avec un rendement de 38%, sont les suivantes :

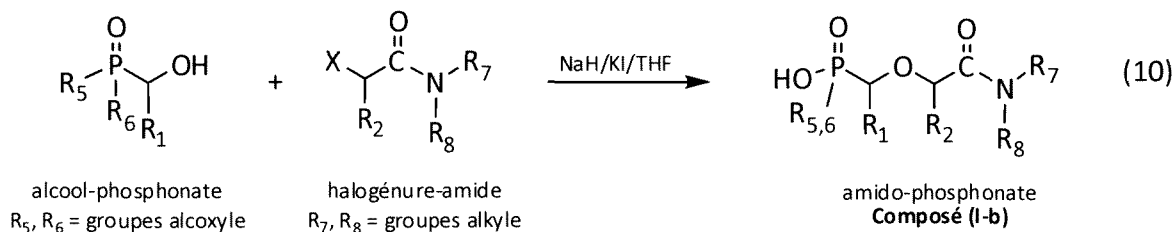
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,98 (s, 1H, OH) ; 4,14-4,08 (m, 2H, O- CH_2) ; 3,88-3,84 (m, 2H, CH_2 -OH) ; 1,84-1,77 (m, 2H, P- CH_2) ; 1,64-1,56 (m, 2H, P- CH_2 - CH_2) ; 1,40-1,27 (m, 13H, CH_2 et O- CH_2 - CH_3) ; 0,88 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, CH_3)

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 25,8

Exemple 6 : Synthèse d'amido-phosphonates

La synthèse d'un amido-phosphonate met en œuvre un alcool-phosphonate avec un halogénure-amide, selon la réaction de Williamson, en présence d'hydruure de sodium (NaH) et d'iodure de potassium (KI) dans du tétrahydrofurane (THF).

La réaction correspondante, notée (10), est la suivante, étant précisé que l'un des groupes alcoyles parmi R_5 et R_6 s'hydrolyse lors de cette réaction :

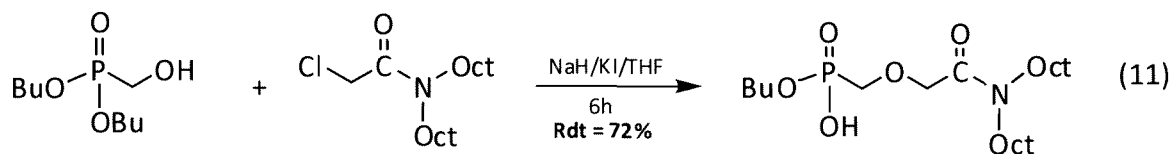


Plusieurs synthèses d'amido-phosphonates vont maintenant être décrites. Ces synthèses ont toutes été mises en œuvre selon le protocole opératoire suivant : à une suspension de NaH (4 eq, préalablement lavé 2 fois au pentane) dans du THF anhydre (1 mol/L) est ajoutée, sous agitation, du KI (1 eq). La suspension est refroidie à 0°C et une solution d'alcool-phosphonate dans du THF (1 eq à 0,5 mol/L) est ajoutée goutte à goutte. Après addition totale, le mélange est agité 1 h à 0°C puis on ajoute goutte à goutte une solution d'halogénure-amide (1,2 eq) dans du THF. Le mélange est ensuite agité pendant 6 h. Le brut est ensuite acidifié à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) saturée, ajoutée goutte à goutte à 0°C. Une fois l'effervescence stoppée, une quantité de cette solution égale à la moitié du volume en THF est ajoutée et le mélange est agité 15 min. Le solvant est ensuite évaporé. Le brut est repris dans de l'acétate d'éthyle puis lavé avec NH₄Cl saturée (2 fois) et à l'eau (2 fois). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le brut obtenu est ensuite purifié par chromatographie flash sur colonne de gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/méthanol de 100/0 à 80/20, v/v) pour obtenir l'amido-phosphonate correspondant qui se présente sous la forme d'une huile visqueuse.

6.1 Synthèse du (((N,N-dioctylcarbamoyle)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle

La synthèse du (((N,N-dioctylcarbamoyle)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle est obtenue par la réaction de l'alcool-phosphonate dans lequel $R_5 = R_6 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (BuO) et $R_1 = \text{H}$ (voir paragraphe 2.1 ci-dessus), avec l'halogénure-amide dans lequel $\text{X} = \text{Cl}$, $R_7 = R_8 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct) et $R_2 = \text{H}$.

La réaction correspondante, notée (11), est la suivante :



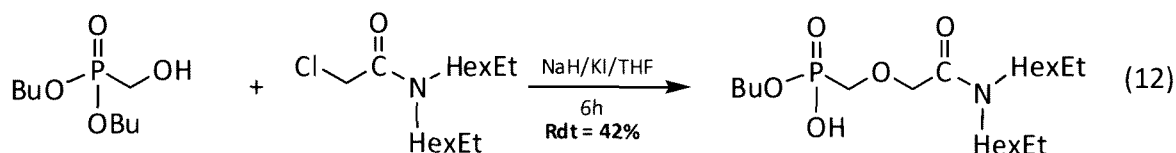
Les données de caractérisation de cet amido-phosphonate, synthétisé avec un rendement de 72%, sont les suivantes :

- 5 **RMN ¹H** (400 MHz, 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 = 8 Hz, P-CH₂-O) ; 3,30 (t, 2H, J = 7,8 Hz, CH₂-N) ; 3,13 (t, 2H, J = 7,8 Hz, 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)
- RMN ³¹P** (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 21,5
- 10 **HRMS (EI+)** : calculée pour C₂₃H₄₈NO₅P : 449,3348 ; trouvée : 449,3348

6.2 Synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle

- La synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate de butyle est obtenue par la réaction de l'alcool-phosphonate dans lequel R₅ = R₆ = n-C₄H₉O (BuO) et R₁ = H (voir paragraphe 2.1 ci-dessus), avec l'halogénure-amide dans lequel X = Cl, R₇ = R₈ = 2-éthylhexyl (noté EtHex ou HexEt) et R₂ = H.
- 15

La réaction correspondante, notée (12), est la suivante :



- 20 Les données de caractérisation de cet amido-phosphonate, synthétisé avec un rendement de 42%, sont les suivantes :

RMN ¹H (400 MHz, 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 = 8 Hz, 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-CH₂ et 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)

RMN ³¹P (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 20,6

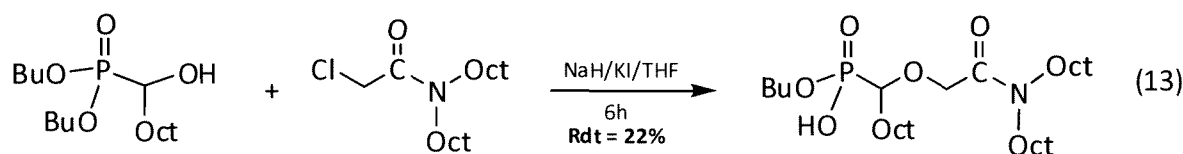
HRMS (EI+) : calculée pour C₂₃H₄₈NO₅P : 449,3348 ; trouvée : 449,3348

5

6.3 Synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyl)-2-oxoéthoxy)nonyl)-phosphonate de butyle

La synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyl)-2-oxoéthoxy)nonyl)-phosphonate de butyle est obtenue par la réaction de l'alcool-phosphonate dans lequel R₅ = R₆ = *n*-C₄H₉O (BuO) et R₁ = *n*-C₈H₁₇ (Oct) (voir paragraphe 4.1 ci-dessus), avec l'halogénure-amide dans lequel X = Cl, R₇ = R₈ = *n*-C₈H₁₇ (Oct) et R₂ = H.

La réaction correspondante, notée (13), est la suivante :



Les données de caractérisation de cet amido-phosphonate, synthétisé avec un rendement de 22%, sont les suivantes :

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9,85 (s, 1H, OH) ; 4,61 (d, 1H, *J* = 15,4 Hz, CO-CH₂-O) ; 4,19 (d, 1H, *J* = 15,4 Hz, 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* = 7,8 Hz, CH₂-N) ; 3,11 (t, 2H, *J* = 7,8 Hz, 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)

RMN ³¹P (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 22,1

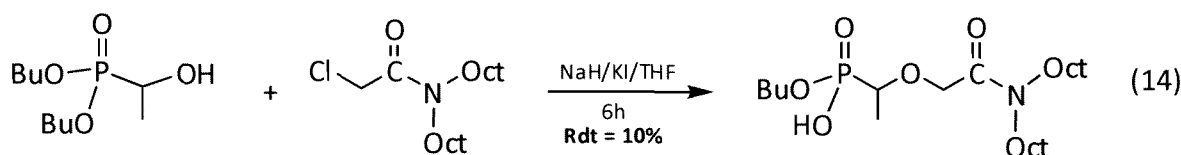
HRMS (EI+) : calculée pour C₃₁H₆₄NO₅P : 562,4600 ; trouvée : 562,4604

25

6.4 Synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyle)-2-oxoéthoxy)éthyl)-phosphonate de butyle

La synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyle)-2-oxoéthoxy)éthyl)-phosphonate de butyle est obtenue par la réaction de l'alcool-phosphonate dans lequel $R_5 = R_6 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (BuO) et $R_1 = \text{CH}_3$ (voir paragraphe 4.2 ci-dessus), avec l'halogénure-amide dans lequel $X = \text{Cl}$, $R_7 = R_8 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct) et $R_2 = \text{H}$.

La réaction correspondante, notée (14), est la suivante :



Les données de caractérisation de cet amido-phosphonate, synthétisé avec un rendement de 10%, sont les suivantes :

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,48 (d, 1H, $J = 16$ Hz, CO-CH₂-O) ; 4,19 (d, 1H, $J = 15,4$ Hz, CO-CH₂-O) ; 4,21-4,10 (m, 3H, CO-CH₂-O et O-CH₂) ; 3,77-3,71 (m, 1H, P-CH-O) ; 3,33 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH₂-N) ; 3,10 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz, CH₂-N) ; 1,73-1,65 (m, 2H, O-CH₂-CH₂) ; 1,60-1,38 (m, 9H, CH₂-CH₂-N et O-CH₂-CH₂-CH₂ et CH₃-CH) ; 1,37-1,21 (m, 20H, CH₂) ; 0,97-0,87 (m, 9H, CH₃)

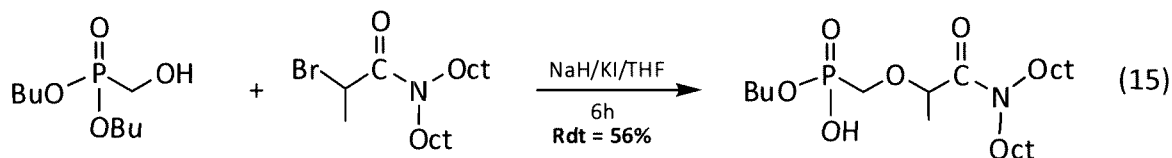
RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 22,3

HRMS (EI+) : calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{NO}_5\text{P}$: 463,3505 ; trouvée : 463,3507

6.5 Synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyle)-1-oxopropan-2-yl)méthyl)-phosphonate de butyle

La synthèse du (((N,N-diéthylhexylcarbamoyle)-1-oxopropan-2-yl)méthyl)-phosphonate de butyle est obtenue par la réaction de l'alcool-phosphonate dans lequel $R_5 = R_6 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (BuO) et $R_1 = \text{H}$ (voir paragraphe 2.1 ci-dessus), avec l'halogénure-amide dans lequel $X = \text{Br}$, $R_7 = R_8 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct) et $R_2 = \text{CH}_3$.

La réaction correspondante, notée (15), est la suivante :



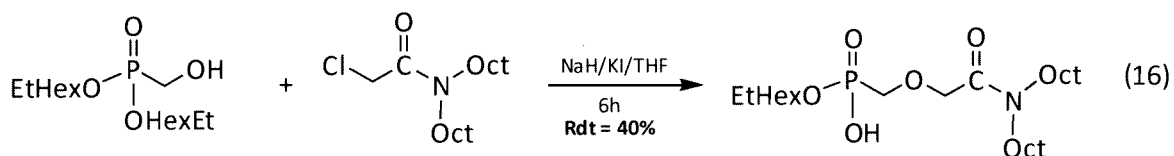
Les données de caractérisation de cet amido-phosphonate, synthétisé avec un rendement de 56%, sont les suivantes :

- 5 ***RMN ¹H*** (400 MHz, CDCl₃) 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 et 3,8 Hz, 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 et CH₃-CH) ; 1,34-1,24 (m, 20H, CH₂) ; 0,96-0,86 (m, 9H, CH₃)
- RMN ³¹P*** (160 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 21,8
- 10 ***HRMS (EI+)*** : calculée pour C₂₄H₅₀NO₅P : 463,3505 ; trouvée : 463,3507

6.6 Synthèse du (((N,N-dioctylcarbamoyl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate d'éthylhexyle

- La synthèse du (((N,N-dioctylcarbamoyl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphonate d'éthylhexyle est obtenue par la réaction de l'alcool-phosphonate dans lequel R₅ = R₆ = 2-éthylhexyl (noté EtHex ou HexEt) et R₁ = H (voir paragraphe 4.3 ci-dessus), avec l'halogénure-amide dans lequel X = Cl, R₇ = R₈ = n-C₈H₁₇ (Oct) et R₂ = H.

La réaction correspondante, notée (16), est la suivante :



- 20 Les données de caractérisation de cet amido-phosphonate, synthétisé avec un rendement de 40%, sont les suivantes :

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) 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 = 8 Hz, P-CH₂-O) ; 3,32 (t, 2H, J = 7,6 Hz, CH₂-N) ; 3,12 (t, 2H,

$J = 7,6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-N}$); 1,63-1,49 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ et CH); 1,48-1,23 (m, 28H, CH_2); 0,92-0,88 (m, 12H, CH_3)

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 21,2

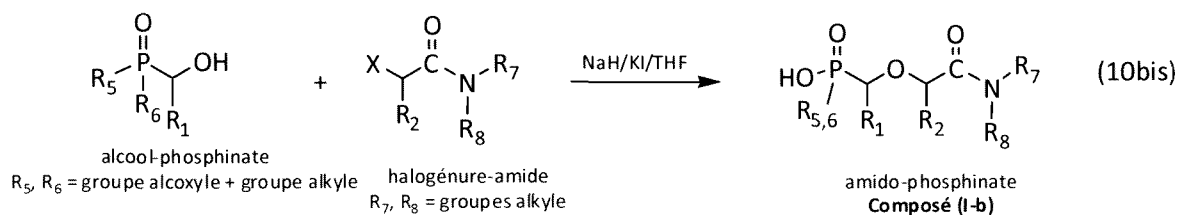
HRMS (EI+) : calculée pour $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{NO}_4\text{P}$: 489,4025 ; trouvée : 489,4024

5

Exemple 7 : Synthèse d'un amido-phosphinate

La synthèse d'un amido-phosphinate met en œuvre un alcool-phosphinate avec un halogénure-amide, selon la réaction de Williamson, en présence d'hydruure de sodium (NaH) et d'iodure de potassium (KI) dans du tétrahydrofurane (THF).

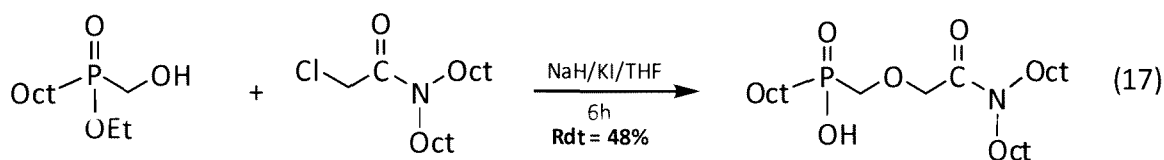
La réaction correspondante, notée (10bis), est la suivante, étant précisé que le groupe alcoyle parmi R_5 et R_6 s'hydrolyse lors de cette réaction :



La présente réaction est illustrée avec la synthèse du (((N,N-dioctylcarbamoyl)-2-oxoéthoxy)méthyl)-phosphinate d'octyle qui est obtenu par la réaction de l'alcool-phosphinate dans lequel R_5 (ou R_6) = $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct), R_6 (ou R_5) = $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (EtO) et $\text{R}_1 = \text{H}$ (voir exemple 5 ci-dessus), avec l'halogénure-amide dans lequel $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}_7 = \text{R}_8 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (Oct) et $\text{R}_2 = \text{H}$.

Il est précisé que cette synthèse est réalisée selon le protocole opératoire décrit ci-dessus, au chapitre 6, pour la synthèse des amido-phosphonates, la solution d'alcool-phosphonate dans du THF étant, dans le cas présent, remplacée par une solution d'alcool-phosphinate.

La réaction correspondante, notée (17), est la suivante :



Les données de caractérisation de cet amido-phosphonate, synthétisé avec un rendement de 48%, sont les suivantes :

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 4,34 (s, 2H, CO-CH₂-O) ; 3,88 (d, 2H, J = 6 Hz, P-CH₂-O) ; 3,32 (t, 2H, J = 7,8 Hz, CH₂-N) ; 3,12 (t, 2H, J 7, Hz, 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)

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 48,6

HRMS (EI+) : calculée pour C₂₇H₅₆NO₄P : 489,4025 ; trouvée : 489,4024

10 PROPRIÉTÉS EXTRACTANTES DE COMPOSÉS CONFORMES L'INVENTION

MODALITÉS D'ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS EXTRACTANTES

Les propriétés extractantes des composés ont été évaluées par la mesure des coefficients de distribution des espèces en solution, par spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif (en anglais, Inductively Coupled Plasma - Optic Emission Spectrometry ou ICP-OES), après dilution des solutions aqueuses à des teneurs mesurables (entre 0 et 20 ppm), avant et après contact, avec la phase organique.

* Sauf mention contraire ou apparition d'une troisième phase à l'extraction, le coefficient de distribution d'un élément métallique M, noté D_M , entre une phase organique et une phase aqueuse est déterminé par l'équation suivante :

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

avec $[M]_{org.}$ = concentration de l'élément métallique dans la phase organique à l'équilibre d'extraction (en mg/L), et

$[M]_{aq.}$ = concentration de l'élément métallique dans la phase aqueuse à l'équilibre d'extraction (en mg/L).

* La sélectivité de l'extraction est systématiquement évaluée à partir du facteur de sélectivité, noté FS et déterminé par l'équation suivante :

$$FS = \frac{D_{M1}}{D_{M2}}$$

avec D_{M1} = coefficient de distribution de l'élément métallique M1, et

D_{M2} = coefficient de distribution de l'élément métallique M2 (on considèrera principalement le fer).

* La performance de l'extraction est exprimée par le pourcentage d'extraction, noté E(%) et déterminé par l'équation suivante :

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

- 5 avec D_M = coefficient de distribution de l'élément métallique M, et
 A/O = rapport entre les volumes des phases aqueuse et organique.

PROTOCOLES OPÉRATOIRES

10 Afin d'être le plus proche possible des conditions rencontrées lors des extractions de jus de lixiviation, les tests d'extraction ont été réalisés avec des phases aqueuses acides comprenant plusieurs éléments métalliques, notés M, et des phases organiques comprenant un extractant. Plus précisément, ces éléments métalliques M comprennent un métal de transition (Fe) ainsi que des lanthanides, notés Ln, au nombre de 5 (La, Nd, Gd, Dy et Yb).

15 Les compositions des phases aqueuses et organiques, avant contact, sont les suivantes, étant précisé que l'unité "M" utilisée ici et ci-après correspond à l'abréviation de l'unité du Système International "mol/L" :

Phases aqueuses :

- 20 . 1 mM de chacun des lanthanides La, Nd, Gd, Dy et Yb, et 50 mM de Fe,
. de 0,5 M à 5 M en H_3PO_4 avec, éventuellement, une modification de la force ionique par ajout de 0,1 M à 2 M de $NaNO_3$.

Phases organiques :

- 25 . de 10 mM à 100 mM d'extractant dans du dodécane, étant noté que la concentration molaire en extractant est au moins égale à deux fois la concentration molaire totale en lanthanides.

Chaque solution aqueuse est mise en contact avec une solution organique comprenant l'extractant considéré dans le dodécane.

Cette mise en contact est réalisée volume à volume (c'est-à-dire que les volumes de solution organique Vorg et de solution aqueuse Vaq sont identiques, Vorg = Vaq), par agitation mécanique, pendant 20 minutes, en tube de 15 mL et à température ambiante (21-22°C). Après centrifugation, les phases aqueuse et organique obtenues sont séparées l'une de l'autre puis sont chacune analysées par ICP-OES.

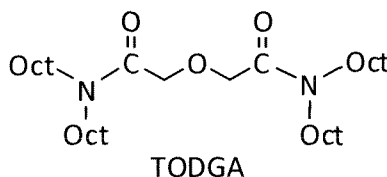
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Exemple 8 : Extraction par le TODGA (exemple comparatif)

Le présent exemple a été réalisé dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ($[H_3PO_4]$ = de 0,5 M à 5 M)

Phase organique : 10 mM d'extractant dans le dodécane, l'extractant étant le TODGA de formule (extractant décrit dans la référence [1]) :



Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 1

Comme reporté dans le tableau 1 ci-dessus, les valeurs des pourcentages d'extraction E(%) telles qu'obtenues sont toutes inférieures à 2% et ce, quelle que soit la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse.

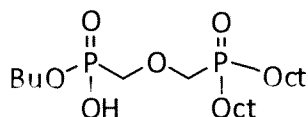
5 Ces résultats mettent clairement en évidence le fait que le TOGDA ne permet absolument pas d'extraire les lanthanides d'une phase aqueuse comprenant de l'acide phosphorique, contrairement à ce qui se produit lorsque la phase aqueuse comprend de l'acide nitrique (voir référence [1]).

10 **Exemple 9 : Extraction par un phosphonate-oxyde de phosphine**

Le présent exemple a été réalisé dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ([H₃PO₄] = de 0,5 M à 5 M)

15 Phase organique : 10 mM d'extractant dans le dodécane, l'extractant étant le composé suivant (voir paragraphe 2.3 ci-dessus) :



Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 2.1 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 2.1

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de chaque lanthanide

5 Ln par rapport à Fe, notés FS_{Ln/Fe}, sont reportées dans le tableau 2.2 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Lanthanide Ln	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}	FS _{Ln/Fe}
La	<0,25	0,14	0,06	0,09
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

Tableau 2.2

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de l'élément Yb par rapport à chaque élément M, notés FS_{Yb/M}, sont reportées dans le tableau 2.3 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Elément 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

Tableau 2.3

L'extractant mis en œuvre dans le présent exemple est efficace pour l'extraction de Yb en milieu phosphorique, tout particulièrement à 0,5 M.

Si la performance de l'extraction de Yb est moindre à 5 M en [H₃PO₄] (39%), cette extraction est, par contre, particulièrement sélective vis-à-vis des autres lanthanides (FS_{Yb/Dy} > 60 et FS_{Yb/Ln} > 200 pour Ln = La, Nd, Gd) ainsi que vis-à-vis du fer (FS_{Yb/Fe} = 158) à une telle concentration molaire.

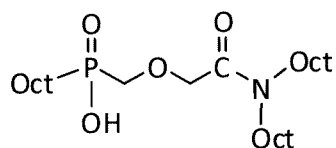
La performance de l'extraction de Yb est augmentée pour de plus faibles acidités (par exemple, E(%) = 91% à 0,5 M en [H₃PO₄]), mais on observe alors une diminution du facteur de sélectivité vis-à-vis du fer (FS_{Yb/Fe} = 16 à 0,5 M en [H₃PO₄]).

Exemple 10 : Extraction par un amido-phosphinate

Le présent exemple a été réalisé dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ([H₃PO₄] = de 0,5 M à 5 M)

Phase organique : 10 mM d'extractant dans le dodécane, l'extractant étant le composé suivant (voir exemple 7 ci-dessus) :



Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 3.1 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 3.1

5 Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de chaque lanthanide Ln par rapport à Fe, notés FS_{Ln/Fe}, sont reportées dans le tableau 3.2 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Lanthanide 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

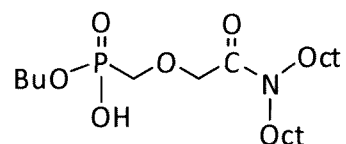
Tableau 3.2

L'extractant mis en œuvre dans le présent exemple est efficace pour l'extraction de l'Yb en milieu phosphorique à 0,5 M, avec $E(\%) = 60\%$, étant noté qu'à cette concentration molaire en $[H_3PO_4]$, la sélectivité vis-à-vis du fer est moindre ($FS_{Yb/Fe} = 2,98$).

5

Exemple 11 : Extraction par un premier amido-phosphonate

Dans cet exemple 11, l'extractant utilisé est le composé suivant (voir paragraphe 6.1 ci-dessus) :



10 **11.1** Une première série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ($[H_3PO_4]$ = de 0,5 M à 5 M)

15 Phase organique : 10 mM de l'extractant ci-dessus dans le dodécane

Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction $E(\%)$ sont reportées dans le tableau 4.1 ci-dessous :

20

25

[H ₃ PO ₄] (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 4.1

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de chaque lanthanide Ln par rapport à Fe, notés FS_{Ln/Fe}, sont reportées dans le tableau 4.2 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Lanthanide 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

Tableau 4.2

5

11.2 Une deuxième série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans l'acide phosphorique ([H₃PO₄] = 5 M)

Phase organique : concentrations variables d'extractant ([extractant] = de 10 mM à 40 mM) dans le dodécane

Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 4.3 ci-dessous :

[extractant] (mM)	10		15		20		25		30		35		40	
Elément 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
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

5

Tableau 4.3

11.3 Une troisième série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans l'acide phosphorique ($[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$), éventuellement additionné de nitrate de sodium ($[NaNO_3] = \text{de } 0 \text{ à } 2 \text{ M}$)

Phase organique : 15 mM de l'extractant ci-dessus dans le dodécane

Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 4.4 ci-dessous :

15

[NaNO ₃] (M)	0		0,1		0,5		1		2	
Elément 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

Tableau 4.4

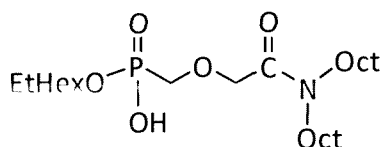
L'extractant mis en œuvre dans le présent exemple est performant pour l'extraction de tous les lanthanides testés (à l'exception de La), avec une performance plus marquée pour les lanthanides de numéros atomiques les plus élevés (Dy et Yb).

5 Cet extractant permet également d'atteindre une bonne sélectivité vis-à-vis du fer ($FS_{Nd/Fe} = 60$ et $FS_{Ln/Fe}$ supérieur ($>$), voire très supérieur ($>>$), à 200 pour $Ln = Gd, Dy, Yb$), en milieu phosphorique à 5 M et à 3 M.

10 L'augmentation de la concentration molaire en cet extractant ainsi que l'ajout de NaNO₃, permettent d'augmenter la performance de l'extraction de l'ensemble des lanthanides, notamment des lanthanides de plus faible numéro atomique (La et Nd) et ce, tout en conservant de bons facteurs de séparation vis-à-vis du fer.

Exemple 12 : Extraction par un deuxième amido-phosphonate

15 Dans cet exemple 12, l'extractant utilisé est le composé suivant (voir paragraphe 6.6 ci-dessus) :



12.1 Une première série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ($[H_3PO_4]$ = de 0,5 M à 5 M)

Phase organique : 10 mM de l'extractant ci-dessus dans le dodécane

Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 5.1 ci-dessous :

$[H_3PO_4]$ (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 5.1

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de chaque lanthanide Ln par rapport à Fe, notés $FS_{Ln/Fe}$, sont reportées dans le tableau 5.2 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Lanthanide 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

Tableau 5.2

12.2 Une deuxième série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans l'acide phosphorique ([H₃PO₄] = 5 M)

Phase organique : concentrations variables d'extractant ([extractant] = de 10 mM à 40 mM) dans le dodécane

Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 5.3 ci-dessous :

[extrac- tant] (mM)	10		15		20		25		30		35		40	
Elément 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

Tableau 5.3

12.3 Une troisième série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

- 5 Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans l'acide phosphorique ($[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$), éventuellement additionné de nitrate de sodium ($[NaNO_3] = \text{de } 0 \text{ à } 2 \text{ M}$)

Phase organique : 15 mM de l'extractant ci-dessus dans le dodécane

- 10 Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 5.4 ci-dessous :

[NaNO ₃] (M)	0		0,1		0,5		1		2	
Elément 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

Tableau 5.4

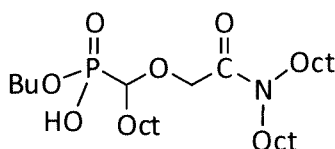
L'extractant mis en œuvre dans le présent exemple reste performant pour l'extraction de Yb en milieu phosphorique, cette performance d'extraction étant inversement proportionnelle à la concentration molaire en [H₃PO₄].

- 5 Comme dans l'exemple 11, on observe que l'augmentation de la concentration molaire en cet extractant ainsi que l'ajout de NaNO₃, permettent d'augmenter la performance de l'extraction de l'ensemble des lanthanides, notamment des lanthanides de plus faible numéro atomique (La et Nd) et ce, tout en conservant de bons facteurs de séparation vis-à-vis du fer.

10

Exemple 13 : Extraction par troisième un amido-phosphonate

Dans cet exemple 13, l'extractant utilisé est le composé suivant (voir paragraphe 6.3 ci-dessus) :



15

13.1 Une première série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ($[H_3PO_4]$ = de 0,5 M à 5 M)

Phase organique : 10 mM de l'extractant ci-dessus dans le dodécane

Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 6.1 ci-dessous :

$[H_3PO_4]$ (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 6.1

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de chaque lanthanide Ln par rapport à Fe, notés $FS_{Ln/Fe}$, sont reportées dans le tableau 6.2 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Lanthanide 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

Tableau 6.2

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de l'élément Yb par rapport à chaque élément M, notés FS_{Yb/M}, sont reportées dans le tableau 6.3 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Élément 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

Tableau 6.3

5 **13.2** Une deuxième série d'extractions a été réalisée dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans l'acide phosphorique ([H₃PO₄] = 5 M)

Phase organique : concentrations variables d'extractant ([extractant] = de 10 mM à 40 mM) dans le dodécane

Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 6.4 ci-dessous :

[extractant] (mM)	10		15		20		25		30		35		40	
Elément 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

5

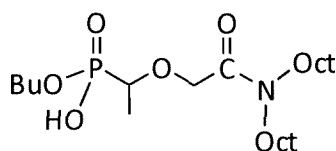
Tableau 6.4

Exemple 14 : Extraction par un quatrième amido-phosphonate

Le présent exemple a été réalisé dans les conditions suivantes :

Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ([H₃PO₄] = de 0,5 M à 5 M)

Phase organique : 10 mM d'extractant dans le dodécane, l'extractant étant le composé suivant (voir paragraphe 6.4 ci-dessus) :



Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 7.1 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 7.1

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de chaque lanthanide Ln par rapport à Fe, notés $FS_{Ln/Fe}$, sont reportées dans le tableau 7.2 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Lanthanide 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

Tableau 7.2

5 Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de l'élément Yb par rapport à chaque élément M, notés $FS_{Yb/M}$, sont reportées dans le tableau 7.3 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Elément 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

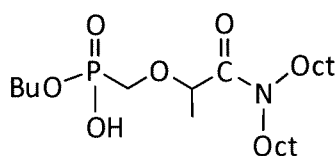
Tableau 7.3

Exemple 15 : Extraction par un cinquième amido-phosphonate

Le présent exemple a été réalisé dans les conditions suivantes :

- 5 Phase aqueuse : 1 mM de chaque lanthanide (La, Nd, Gd, Dy, Yb) + 50 mM de Fe dans des concentrations variables d'acide phosphorique ([H₃PO₄] = de 0,5 M à 5 M)

Phase organique : 10 mM d'extractant dans le dodécane, l'extractant étant le composé suivant (voir paragraphe 6.5 ci-dessus) :



Les valeurs calculées des coefficients de distribution D et les pourcentages d'extraction E(%) sont reportées dans le tableau 8.1 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5		3		1		0,5	
Elément 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

Tableau 8.1

Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de chaque lanthanide Ln par rapport à Fe, notés $FS_{Ln/Fe}$, sont reportées dans le tableau 8.2 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Lanthanide 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

Tableau 8.2

5 Les valeurs calculées des facteurs de sélectivité FS de l'élément Yb par rapport à chaque élément M, notés $FS_{Yb/M}$, sont reportées dans le tableau 8.3 ci-dessous :

[H ₃ PO ₄] (en M)	5	3	1	0,5
Elément M	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}	FS _{Yb/M}
Fe	20	3	2	2,5
La	>200	>200	>200	>200
Nd	>200	>200	>200	>200
Gd	>200	>200	>200	>200
Dy	35	23	18	12

Tableau 8.3

Les résultats des exemples 13 à 15 montrent que la présence d'une ramification en alpha du groupement phosphonate ou du groupement amide, permet d'extraire efficacement et sélectivement Yb et ce, pour l'ensemble des concentrations molaires en [H₃PO₄] (de 0,5 M à 5 M). On observe, en effet, que les lanthanides de numéro atomique inférieur à celui de Yb (Ln = La, Nd, Gd, Dy) ne sont pas, ou sont peu, extraits.

Les extractants comprenant une ramification en alpha du groupement phosphonate ou du groupement amide présentent donc des performances intéressantes pour l'extraction de Yb avec une bonne sélectivité vis-à-vis de Fe. En augmentant la concentration molaire en extractant à des valeurs comprises entre 15 mM et 25 mM, on obtient des performances d'extraction de Yb qui s'établissent entre 71% et 80%, tout en conservant de bons facteurs de séparation (FS_{Yb/Fe} > 200) et ce, à forte acidité ([H₃PO₄] = 5 M).

En comparant les résultats des exemples 13 et 14 à ceux de l'exemple 15, on observe qu'un extractant comprenant une ramification en alpha du groupement phosphonate (R₁ = Oct dans l'exemple 13 ou R₁ = CH₃ dans l'exemple 14) conduit à des performances d'extraction du Yb améliorées par rapport à celles d'un extractant comprenant une ramification en alpha du groupement amide (R₂ = CH₃ dans l'exemple 15), en particulier pour de faibles concentrations molaires en [H₃PO₄] (0,5 M et 1 M). On

obtient notamment un optimum efficacité/sélectivité pour des concentrations molaires en $[H_3PO_4]$ de 1 M et de 3 M.

Par ailleurs, lorsque l'extractant comprend une ramification en alpha du groupement phosphonate ($R_1 \neq H$), on observe que la performance d'extraction de Yb est améliorée lorsque cette ramification est une ramification méthyle ($R_1 = CH_3$ dans l'exemple 14) par rapport à une ramification *n*-octyle ($R_1 = Oct$ dans l'exemple 13).

10 BIBLIOGRAPHIE

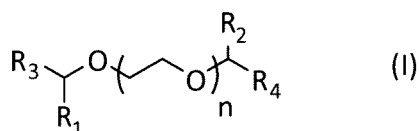
[1] S. Ansari *et al.*, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1751-1772

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

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

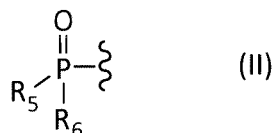
REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'au moins un composé qui répond à la formule générale (I) suivante :



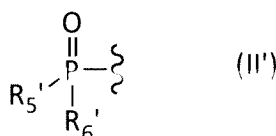
dans laquelle

- n représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2,
- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈,
- l'un parmi R₃ et R₄ répond à la formule (II) suivante :



dans laquelle R₅ et R₆ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂, un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, un groupe hydroxyle -OH ou un groupe alcoyle -OR, avec R représentant un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, et

- l'autre parmi R₃ et R₄ répond :
 - soit à la formule (II') suivante :

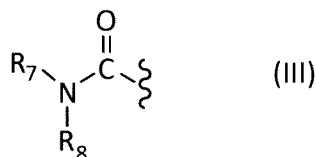


dans laquelle R_5' et R_6' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} , un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 , un groupe hydroxyle -OH ou un groupe

5

alcoxyle -OR', avec R' représentant un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 ,

soit à la formule (III) suivante :



10

dans laquelle R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C_3 à C_8 ,

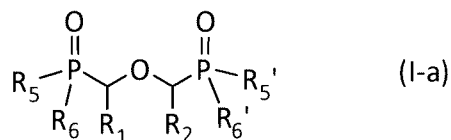
15

en tant qu'extractant, pour extraire au moins une terre rare d'une phase aqueuse dans laquelle ladite au moins une terre rare est présente, ladite phase aqueuse comprenant, en outre, de l'acide phosphorique.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le composé

20

répond à la formule particulière (I-a) suivante :

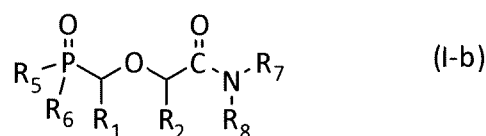


dans laquelle R_5 et/ou R_6 représentent un groupe hydroxyle -OH.

3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle

- l'un parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alcoyle -OR, avec R représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₈, avantageusement en C₄, et
- R₅' et R₆' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈.

4. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le composé répond à la formule particulière (I-b) suivante :



dans laquelle R₅ et/ou R₆ représentent un groupe hydroxyle -OH.

5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle

- l'un parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈, ou un groupe alcoyle -OR, avec R représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₈, avantageusement en C₄, et
- R₇ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans laquelle R₁ et R₂ représentent chacun un atome d'hydrogène.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans laquelle R₁ et R₂ représente chacun un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀, avantageusement en C₁ à C₈.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans laquelle l'un parmi R_1 et R_2 représente un atome d'hydrogène et l'autre parmi R_1 et R_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , avantageusement en C_1 à C_8 .

5 9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle R_2 représente un atome d'hydrogène.

10 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la phase aqueuse est une solution d'attaque acide d'un concentré d'un minerai naturel ou urbain comprenant ladite au moins une terre rare.

15 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle la phase aqueuse comprend au moins 0,1 mol/L, avantageusement de 0,2 mol/L à 8 mol/L, et préférentiellement de 0,5 mol/L à 5 mol/L, d'acide phosphorique.

20 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle l'extraction est réalisée par la technique d'extraction liquide-liquide au moyen d'une phase organique comprenant au moins 10^{-3} mol/L, avantageusement de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 1 mol/L, et préférentiellement de 10^{-2} mol/L à 10^{-1} mol/L, du composé en solution dans un diluant organique.

13. Procédé de récupération d'au moins une terre rare présente dans une phase aqueuse, ladite phase aqueuse comprenant, en outre, de l'acide phosphorique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

25 a) l'extraction de ladite au moins une terre rare de la phase aqueuse par mise en contact de la phase aqueuse avec une phase organique comprenant au moins un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, puis séparation de la phase aqueuse de la phase organique ; et

30 b) la dés extraction de ladite au moins une terre rare présente dans la phase organique telle qu'obtenue à l'issue de l'étape a) par mise en contact de cette

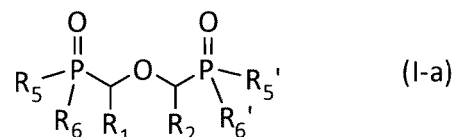
phase organique avec une phase aqueuse, puis séparation de la phase organique de la phase aqueuse.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel, lors de l'étape a), on ajoute à la phase aqueuse au moins un sel, ledit au moins un sel étant avantageusement le nitrate de sodium.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la concentration molaire en sel(s) est de 0,01 mol/L à 4 mol/L, avantageusement de 0,05 mol/L à 3 mol/L et, préférentiellement, de 0,1 mol/L à 2 mol/L.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel la phase aqueuse est une solution d'attaque acide, par l'acide phosphorique, d'un concentré d'un minerai naturel ou urbain comprenant ladite au moins une terre rare.

17. Composé qui répond à la formule particulière (I-a) suivante :



dans laquelle

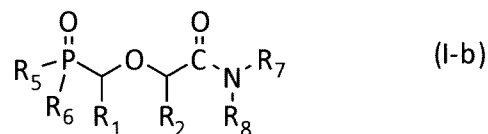
- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈,
- l'un parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂, un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, un groupe hydroxyle -OH ou un groupe alcoxyle -OR, avec R représentant un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé

- ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, et
- R_{5'} et R_{6'} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂, un
- groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, un groupe hydroxyle -OH ou un groupe alcoxyle -OR', avec R' représentant un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈.

18. Composé selon la revendication 17 dans lequel

- l'un parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alcoxyle -OR, avec R représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₈, avantageusement en C₄, et
- R_{5'} et R_{6'} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈.

19. Composé qui répond à la formule particulière (I-b) suivante :



dans laquelle

- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈,
- l'un parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂, un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, un groupe hydroxyle -OH ou un groupe

alcoxyle -OR, avec R représentant un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈, et

- R₇ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné aliphatique cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement ramifié, en C₃ à C₈.

20. Composé selon la revendication 19 dans lequel

- l'un parmi R₅ et R₆ représente un groupe hydroxyle -OH et l'autre parmi R₅ et R₆ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈, ou un groupe alcoxyle -OR, avec R représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₂ à C₈, avantageusement en C₄, et
- R₇ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₄ à C₁₀, avantageusement en C₈.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/059827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C22B3/26 C22B3/06 C22B59/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MUDASSIR IQBAL ET AL: "Synthesis and evaluation of ligands with mixed amide and phosphonate, phosphin oxide, and phosphonothioate sites for An(iii)/Ln(iii) extraction", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 36, no. 10, 1 January 2012 (2012-01-01), page 2048, XP055220813, GB ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/c2nj40330g cited in the application abstract page 2058, column 1, paragraph 3 - column 2, paragraph 1 page 2051, column 2, paragraph 2 - page 2052, column 1, paragraph 1 page 2055, column 1, paragraph 4 - column 2, paragraph 1 -/-	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2016

Date of mailing of the international search report

21/07/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riederer, Florian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/059827

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	figures 1,5,7 -----	
X	VALENTIJN A R P M ET AL: "Synthesis of Pyrophosphonic Acid Analogues of Farnesyl Pyrophosphate", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 51, no. 7, 13 February 1995 (1995-02-13), pages 2099-2108, XP004104839, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/0040-4020(94)01083-C figure 3 page 2105, paragraph 3 page 2106, paragraph 3 -----	17,18
X	HAEMERS ET AL: "Synthesis of beta- and gamma-oxa isosteres of fosmidomycin and FR900098 as antimalarial candidates", BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY, PERGAMON, GB, vol. 16, no. 6, 8 December 2007 (2007-12-08), pages 3361-3371, XP022558569, ISSN: 0968-0896, DOI: 10.1016/J.BMC.2007.12.001 page 3368, column 2, paragraph 3.16. figures 2,4 -----	19,20
A	EP 0 284 504 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 28 September 1988 (1988-09-28) the whole document -----	1
A	EP 0 079 258 A1 (RHONE POULENC SPEC CHIM [FR]) 18 May 1983 (1983-05-18) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/059827

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0284504	A1	28-09-1988	AU 601270 B2 06-09-1990
			AU 609100 B2 26-04-1991
			AU 1338788 A 22-09-1988
			AU 1338888 A 22-09-1988
			BR 8801283 A 25-10-1988
			BR 8801284 A 25-10-1988
			CA 1309595 C 03-11-1992
			CA 1309596 C 03-11-1992
			CN 88101564 A 02-11-1988
			CN 88101566 A 26-10-1988
			DE 3872013 D1 23-07-1992
			DE 3872013 T2 04-02-1993
			DE 3872014 D1 23-07-1992
			DE 3872014 T2 04-02-1993
			EP 0284503 A1 28-09-1988
			EP 0284504 A1 28-09-1988
			FI 881367 A 24-09-1988
			FR 2612911 A1 30-09-1988
			JP H0755825 B2 14-06-1995
			JP H0761865 B2 05-07-1995
			JP S6414113 A 18-01-1989
			JP S6428217 A 30-01-1989
			NO 881236 A 22-12-1988
			NO 881237 A 26-09-1988
			ZA 8802060 B 14-09-1988
			ZA 8802063 B 14-09-1988
EP 0079258	A1	18-05-1983	AU 558890 B2 12-02-1987
			AU 8985382 A 05-05-1983
			BR 8206321 A 20-09-1983
			CA 1201597 A 11-03-1986
			DE 3270663 D1 22-05-1986
			EP 0079258 A1 18-05-1983
			ES 8307666 A1 01-11-1983
			FI 823687 A 01-05-1983
			FR 2515630 A1 06-05-1983
			JP S5884122 A 20-05-1983
			JP S5932411 B2 08-08-1984
			NO 823575 A 02-05-1983
			PL 238773 A1 04-07-1983
			US 4461748 A 24-07-1984
			ZA 8207929 B 31-08-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/059827

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22B3/26 C22B3/06 C22B59/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, EMBASE		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MUDASSIR IQBAL ET AL: "Synthesis and evaluation of ligands with mixed amide and phosphonate, phosphin oxide, and phosphonothioate sites for An(iii)/Ln(iii) extraction", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 36, no. 10, 1 janvier 2012 (2012-01-01), page 2048, XP055220813, GB ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/c2nj40330g cité dans la demande abrégé page 2058, colonne 1, alinéa 3 - colonne 2, alinéa 1 page 2051, colonne 2, alinéa 2 - page 2052, colonne 1, alinéa 1 page 2055, colonne 1, alinéa 4 - colonne 2, alinéa 1 -/--	1-20
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> ☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">14 juillet 2016</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">21/07/2016</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Riederer, Florian</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>figures 1,5,7</p> <p>-----</p> <p>VALENTIJN A R P M ET AL: "Synthesis of Pyrophosphonic Acid Analogues of Farnesyl Pyrophosphate", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 51, no. 7, 13 février 1995 (1995-02-13), pages 2099-2108, XP004104839, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/0040-4020(94)01083-C figure 3 page 2105, alinéa 3 page 2106, alinéa 3</p>	17,18
X	<p>-----</p> <p>HAEMERS ET AL: "Synthesis of beta- and gamma-oxa isosteres of fosmidomycin and FR900098 as antimalarial candidates", BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY, PERGAMON, GB, vol. 16, no. 6, 8 décembre 2007 (2007-12-08), pages 3361-3371, XP022558569, ISSN: 0968-0896, DOI: 10.1016/J.BMC.2007.12.001 page 3368, colonne 2, alinéa 3.16. figures 2,4</p>	19,20
A	<p>-----</p> <p>EP 0 284 504 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 28 septembre 1988 (1988-09-28) le document en entier</p>	1
A	<p>-----</p> <p>EP 0 079 258 A1 (RHONE POULENC SPEC CHIM [FR]) 18 mai 1983 (1983-05-18) le document en entier</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/059827

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0284504	A1	28-09-1988	AU 601270 B2	06-09-1990
			AU 609100 B2	26-04-1991
			AU 1338788 A	22-09-1988
			AU 1338888 A	22-09-1988
			BR 8801283 A	25-10-1988
			BR 8801284 A	25-10-1988
			CA 1309595 C	03-11-1992
			CA 1309596 C	03-11-1992
			CN 88101564 A	02-11-1988
			CN 88101566 A	26-10-1988
			DE 3872013 D1	23-07-1992
			DE 3872013 T2	04-02-1993
			DE 3872014 D1	23-07-1992
			DE 3872014 T2	04-02-1993
			EP 0284503 A1	28-09-1988
			EP 0284504 A1	28-09-1988
			FI 881367 A	24-09-1988
			FR 2612911 A1	30-09-1988
			JP H0755825 B2	14-06-1995
			JP H0761865 B2	05-07-1995
			JP S6414113 A	18-01-1989
			JP S6428217 A	30-01-1989
			NO 881236 A	22-12-1988
			NO 881237 A	26-09-1988
			ZA 8802060 B	14-09-1988
			ZA 8802063 B	14-09-1988
EP 0079258	A1	18-05-1983	AU 558890 B2	12-02-1987
			AU 8985382 A	05-05-1983
			BR 8206321 A	20-09-1983
			CA 1201597 A	11-03-1986
			DE 3270663 D1	22-05-1986
			EP 0079258 A1	18-05-1983
			ES 8307666 A1	01-11-1983
			FI 823687 A	01-05-1983
			FR 2515630 A1	06-05-1983
			JP S5884122 A	20-05-1983
			JP S5932411 B2	08-08-1984
			NO 823575 A	02-05-1983
			PL 238773 A1	04-07-1983
			US 4461748 A	24-07-1984
			ZA 8207929 B	31-08-1983