

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046417**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.13

(21) Номер заявки
202391031

(22) Дата подачи заявки
2023.04.21

(51) Int. Cl. **C07F 9/53** (2006.01)
C01F 17/17 (2020.01)
C22B 3/38 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФИНОКСИДОВ**

(43) **2024.03.11**

(96) **2023000067 (RU) 2023.04.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"РЭКСМЕТ" (RU)**

(56) RU-C1-2032691
EA-B1-026367
SU-A1-1143749
US-A-3932524
GB-A-976974
US-A-4922012

(72) Изобретатель:
**Нуриев Марат Равилович, Плинер
Александр Сергеевич, Терешенко
Иван Александрович (RU)**

(57) Изобретение относится к способу получения фосфиноксидов, которые могут быть использованы в качестве экстрагентов для извлечения и разделения редких и редкоземельных металлов. Техническим результатом является повышение выхода целевого продукта, которое достигается за счет осуществления способа получения фосфиноксидов, включающего взаимодействие алифатического галогенуглеводорода с хлорокисью фосфора и магнием в среде органического растворителя, отгонку органического растворителя, последующий гидролиз полученной реакционной массы и промывку полученного органического слоя. В качестве органического растворителя используют 1,2-диметоксиэтан, при этом реакцию взаимодействия алифатического галогенуглеводорода с хлорокисью фосфора и магнием проводят при температуре кипения 1,2-диметоксиэтана.

В1

046417

046417

В1

Изобретение относится к способу получения фосфиноксидов, которые могут быть использованы в качестве экстрагентов для извлечения и разделения редких и редкоземельных металлов.

Из уровня техники известен способ получения третичных фосфинов, их окисей или тиоокисей (Авторское свидетельство СССР № 1143749 от 20.07.1983 г.), который предполагает взаимодействие хлорангидридов кислот фосфора и галогенпроизводного углеводорода с магнием в среде органического растворителя, содержащего 80÷90 объемных процента углеводорода с температурой кипения не ниже 110°C и 20÷10 объемных процента простого эфира с температурой кипения не ниже 64°C.

Недостатками данного способа являются неудовлетворительный выход целевого продукта, невозможность повторного использования органического растворителя и безвозвратные его потери при воднокислотных промывках с получением токсичных промывных растворов.

Наиболее близким к заявленному изобретению по совокупности признаков и назначению является способ синтеза фосфиноксидов (патент РФ № 2032691 от 11.02.1991 г. "Способ получения окисей третичных фосфинов"), включающий взаимодействие галогенуглеводорода (C₁-C₁₂) с хлорокисью фосфора и магнием в среде органического растворителя, состоящего из смеси углеводорода 45÷55 мольных процента с температурой кипения 65÷100°C и 45÷55 мольных процента тетрагидрофурана (ТГФ), отгонку органического растворителя, последующий гидролиз реакционной массы, промывку органического слоя.

Несмотря на то что использование предложенного органического растворителя позволяет снизить температуру проведения реакции, увеличить выход готового продукта, снизить потери органического растворителя за счет его отгонки перед операцией гидролиза, способ не лишен недостатков. В настоящее время использование ТГФ в промышленном масштабе резко ограничено в связи с внесением его в список прекурсоров в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 02.07.2015 № 665. Использование в составе органического растворителя углеводорода может привести к образованию побочных соединений, что будет снижать выход и чистоту целевого продукта. Дополнительным недостатком является то, что органический растворитель состоит из двух соединений, обладающих разными температурами кипения, что при последующей операции возгонки и конденсации может приводить к изменению химического состава органического растворителя, а значит и к снижению выхода целевого продукта.

В основу изобретения положена задача, обеспечивающая разработку способа получения фосфиноксида, позволяющего повысить выход целевого продукта.

Техническим результатом заявляемого изобретения является повышение выхода целевого продукта за счет применения органического растворителя, состоящего целиком из 1,2-диметоксиэтана.

Технический результат достигается за счет осуществления способа получения фосфиноксида, включающего взаимодействие алифатического галогенуглеводорода с хлорокисью фосфора и магнием в среде органического растворителя, отгонку органического растворителя, последующий гидролиз реакционной массы, промывку органического слоя. В качестве органического растворителя используют 1,2-диметоксиэтан. Реакцию взаимодействия алифатического галогенуглеводорода с хлорокисью фосфора и магнием проводят при температуре кипения 1,2-диметоксиэтана около 85°C, что значительно выше температуры кипения тетрагидрофурана (66°C), гексана (69°C) или их смеси.

Кроме того, перед проведением реакции дополнительно выполняют предварительную очистку 2-диметоксиэтана, заключающуюся в кипячении с натрием с обратным холодильником в атмосфере инертных газов (азот, аргон) с последующей перегонкой в токе инертных газов (азот, аргон), что позволяет избежать расходования сырьевых компонентов на побочные реакции, а значит повысить выход целевого продукта.

Наличие двух атомов кислорода у 1,2-диметоксиэтана приводит к более энергетически выгодному соединению с магнием (реактив Гриньяра), поэтому отсутствует необходимость в составе органического растворителя использовать дополнительно углеводород, который позволяет более стерически крупным двум молекулам ТГФ скоординировать магний. Наличие углеводорода в органическом растворителе приводит к образованию побочных соединений в процессе проведения синтеза, что будет снижать выход целевого продукта - фосфиноксида. Синтез фосфиноксида с использованием монокомпонентного органического растворителя, состоящего из 1,2-диметоксиэтана, лишен данного недостатка.

Сущность заявленного изобретения поясняется сведениями, представленными в таблице ниже, описывающими влияние типа органического растворителя на выход фосфиноксида и степень извлечения неодима.

Осуществление заявляемого способа и достижение технического результата подтверждается следующим примером.

В два одинаковых реактора для синтеза загружают равные навески магния (активированная магниевая стружка, 7,2 г в каждый). В один из реакторов заливают 100 мл органического растворителя (55 мольных процента гексана и 45 мольных процента тетрагидрофурана), а в другой реактор 30 мл органического растворителя (1,2-диметоксиэтан). Далее при перемешивании в каждый из реакторов добавляют необходимое мольное количество галогенуглеводорода (алкил(C₈)бромид, 0,3 моль) и хлорокись фосфора (9,35 мл, 0,1 моль). Синтез производят при кипячении с обратным холодильником при температурах кипения соответствующих органических растворителей, а именно

- 1) смеси гексана (температура кипения 69°C) и тетрагидрофурана (температура кипения 66°C);
- 2) 1,2-диметоксиэтана (температура кипения 85°C).

Последующие технологические операции для всех реакторов одинаковые и включают отгонку органического растворителя, последующий гидролиз реакционной массы в соответствии с прототипом.

Проведение данной химической реакции с предварительной подготовкой 1,2-диметоксиэтана вышеописанным способом, заключающейся в кипячении в колбе с обратным холодильником с натрием в атмосфере инертных газов (азот, аргон) с последующей перегонкой в токе инертных газов (азот, аргон), уменьшает образование побочных продуктов, а следовательно, увеличивает выход целевого продукта.

Для тестирования экстракционных свойств полученных фосфиноксидов на предмет извлечения редкоземельных элементов (неодим) из синтезированных фосфиноксидов готовят экстракционную смесь, содержащую 0,1 моль фосфиноксида в изодекане. Каждую из полученных двух экстракционных смесей приводили в контакт с равным объемом нитратного раствора неодима (редкоземельный элемент), содержащим 0,1 моль свободной азотной кислоты. По содержанию неодима в исходном нитратном растворе и после взаимодействия с экстракционными смесями рассчитывали степень извлечения неодима. Определение содержания неодима в исходном растворе и после взаимодействия с экстракционными смесями проводилось титрованием раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

Из данных, представленных в таблице ниже, можно видеть, что применение органического растворителя 1,2-диметоксиэтана позволяет получать фосфиноксиды с более высоким выходом. При этом полученный в соответствии со способом фосфиноксид характеризуется высокими экстракционными характеристиками по отношению к редкоземельным металлам.

Влияние типа органического растворителя, применяемого в процессе синтеза фосфиноксида на выход фосфиноксида и степень извлечения неодима

Галоген алкил	Органический растворитель	Выход фосфиноксида, %	Степень экстракции неодима, %
алкил(C ₈)бромид н-С ₈ H ₁₇ Br	Гексан (55%) Тetraгидрофуран (45%)	89,4	88
алкил(C ₈)бромид н-С ₈ H ₁₇ Br	1,2-диметоксиэтан (100%)	92,2	89
алкил(C ₈)бромид н-С ₈ H ₁₇ Br	1,2-диметоксиэтан (100% после предварительной подготовки)	95,7	89

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения фосфиноксидов, включающий взаимодействие алифатического галогенуглеводорода с хлорокисью фосфора и магнием в среде органического растворителя, отгонку органического растворителя, последующий гидролиз полученной реакционной массы и промывку полученного органического слоя, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют 1,2-диметоксиэтан, а реакцию взаимодействия алифатического галогенуглеводорода с хлорокисью фосфора и магнием проводят при температуре кипения 1,2-диметоксиэтана.

2. Способ получения фосфиноксидов по п.1, отличающийся тем, что выполняют предварительную подготовку органического растворителя 1,2-диметоксиэтана, заключающуюся в кипячении с натрием с обратным холодильником в атмосфере инертных газов, выбранных из азота и аргона, с последующей перегонкой в токе инертных газов, выбранных из азота и аргона.

