(19) 中华人民共和国国家知识产权局

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109535026 B
(45) 授权公告日 2021.10.29

(21) 申请号 201811101418.6
(22) 申请日 2018.09.20
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109535026 A
(43) 申请公布日 2019.03.29
(30) 优先权数据
2017-182484 2017.09.22 JP
(73) 专利权人 国立研究开发法人日本原子力研究开发机构
地址 日本茨城县那珂郡
(72) 发明人 下条晃司郎 长绳弘亲
(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
代理人 刘明海 胡彬
(51) Int.Cl.
C07C 231/10 (2006.01)
C07C 237/12 (2006.01)
C07D 265/33 (2006.01)
(56) 对比文件
CN 104892663 A,2015.09.09
CN 103547290 A,2014.01.29
WO 2016164288 A1,2016.10.13
CN 105792852 A,2016.07.20
JP 2017095768 A,2017.06.01
WO 2012015681 A2,2012.02.02
CN 100500837 C,2009.06.17
WO 9939748 A1,1999.08.12
US 3621018 A,1971.11.16
审查员 韩玉英

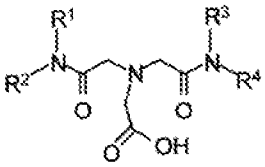
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的方法

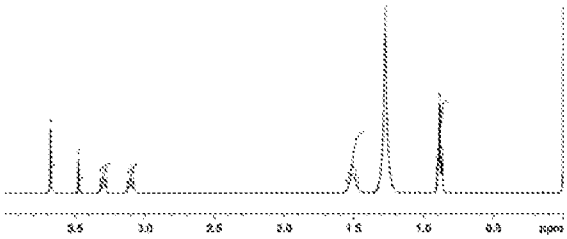
(57) 摘要

本发明目的是提供一种合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的方法，该化合物可用作萃取剂，用于萃取有价值金属如稀有金属或贵金属，或高毒性的有害金属，该方法能够在不使用危险化学品或昂贵化学品的情况下简单、安全且低成本地生产四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物。在通式(1)表示的化合物或其盐的合成中，作为原料的次氮基三乙酸与脱水剂反应使其脱水，使得到的次氮基三乙酸酐与二烷基胺反应，得到反应中间体产物。然后使反应中间体产物类似地与脱水剂反应以使其脱水，并使所得反应中间体酸酐与二烷基胺反应以合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物。



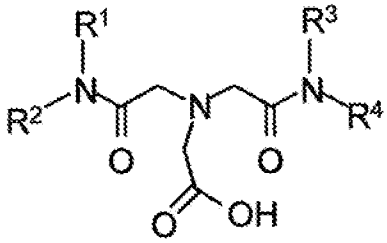
(1)

在式(1)中，R^1、R^2、R^3和R^4独立地代表相同或不同的烃基，条件是烃基R^1、R^2、R^3和R^4中的碳原子的总数为8至64。



CN 109535026 B

1.一种合成通式(1)表示的化合物的方法：

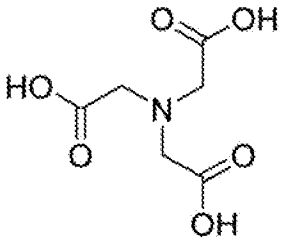


(1)

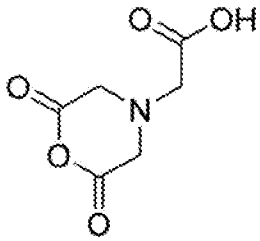
其中在式(1)中，R^1、R^2、R^3和R^4独立地代表相同或不同的烃基，条件是烃基R^1、R^2、R^3和R^4中的碳原子的总数为8至64，

所述方法包括以下步骤(I)和(II)：

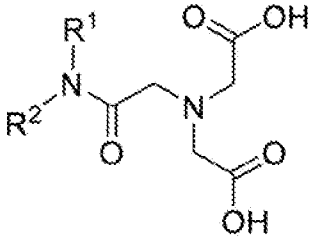
步骤(I)：使次氮基三乙酸(i)脱水，得到次氮基三乙酸酐(ii)，使次氮基三乙酸酐(ii)与二烷基胺NHR^1R^2反应，得到次氮基三乙酸衍生物(iii)



(i)



(ii)

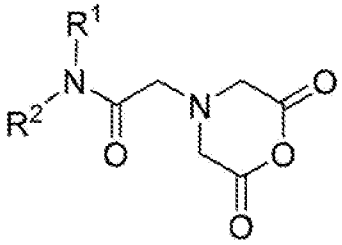


(iii)

；

和

步骤(II)：使次氮基三乙酸衍生物(iii)脱水，得到次氮基三乙酸衍生物酐(iv)，使次氮基三乙酸衍生物酐(iv)与二烷基胺NHR^3R^4反应，得到通式(1)所示的化合物



(iv)。

2.根据权利要求1所述的方法，其中步骤(I)和步骤(II)中使用的脱水剂选自由乙酸酐、三氯乙酸酐、三氟乙酸酐及其混合物组成的组。

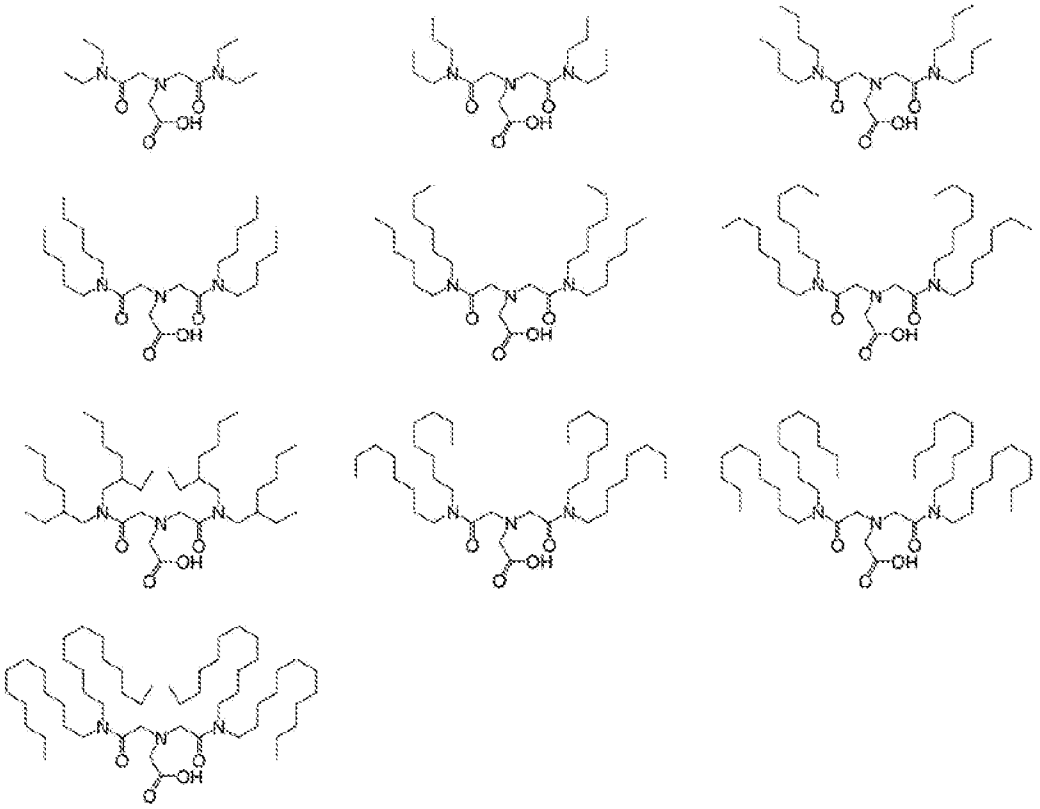
3.根据权利要求1所述的方法，其中在步骤(I)和步骤(II)中，通过使2至6当量的脱水剂与次氮基三乙酸(i)和/或次氮基三乙酸衍生物(iii)反应来进行脱水。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法，其中在步骤(I)和步骤(II)中，在次氮基三乙酸(i)和/或次氮基三乙酸衍生物(iii)脱水后，在减压下进行未反应脱水剂的蒸发操作。

5.根据权利要求1至3中任一项所述的方法，其中在步骤(I)和步骤(II)中，用于次氮基三乙酸(i)和/或次氮基三乙酸衍生物(iii)的脱水反应的溶剂选自由吡啶、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺及其混合物组成的组。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的方法，其中在步骤(I)和步骤(II)中，使1.0-1.1当量的二烷基胺与次氮基三乙酸酐(ii)和/或次氮基三乙酸衍生物酐(iv)反应。

7.根据权利要求1至3中任一项所述的方法，其中由通式(1)表示的化合物选自以下化合物：



。

8.根据权利要求1至3中任一项所述的方法，其中通式(1)表示的化合物是四辛基次氮基乙酸二乙酰胺。

合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的方法。

背景技术

[0002] 有价值金属，如稀有金属和贵金属，广泛用于各种工业领域，对于资源匮乏的日本来说，稳定地保护贵重金属非常重要。

[0003] 分离、回收和纯化有价值金属的主要方法是溶剂萃取。溶剂萃取使用工业萃取剂，例如基于磷酸的萃取剂、基于羧酸的萃取剂或基于肟的萃取剂。已知的基于磷酸的萃取剂的代表性实例包括二(2-乙基已基)磷酸及其类似物2-乙基已基膦酸单-2-乙基已基酯；已知的基于羧酸的萃取剂的代表性实例包括新癸酸；和已知的基于肟的萃取剂的代表性实例包括2-羟基-5-壬基苯乙酮肟和5,8-二乙基-7-羟基-6-十二碳肟。

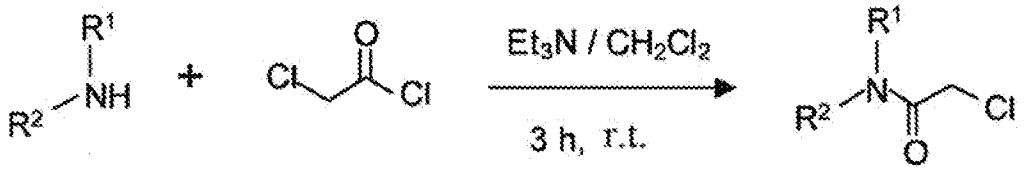
[0004] 此外，本发明人最近发现具体的四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物及其盐非常优选作为金属元素萃取的萃取剂(例如，参见专利文献1、2和3)。然而，这些萃取剂的合成方法复杂，并且它们的生产成本高。因此，目前，这些方法的成本性能相当差。

[0005] 四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的合成方法的已知实例包括具有以下步骤(a)至(c)的制备方法：

[0006] (a)二烷基胺与2-卤代乙酰卤进行亲核取代反应得到2-卤代-N,N-二烷基乙酰胺的步骤；

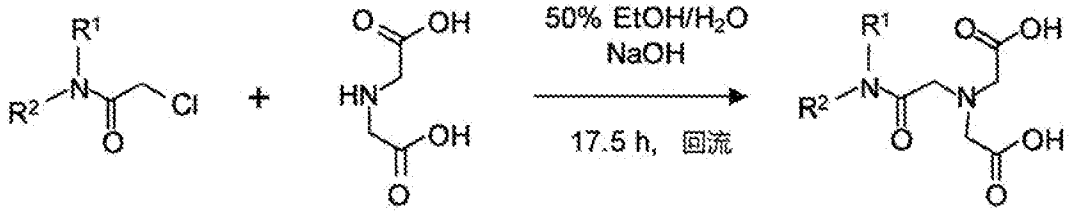
IM181241CPC-CN

[0007]



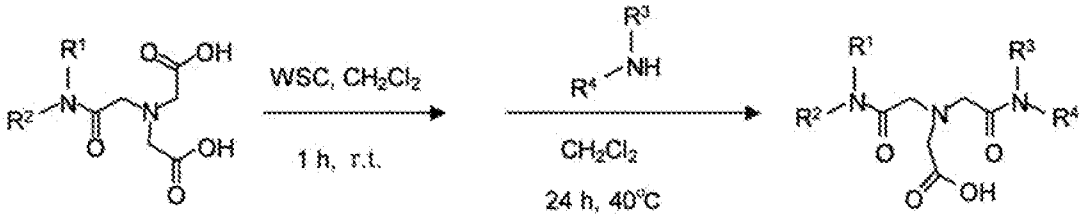
[0008] (b)亚氨基二乙酸与2-卤代-N,N-二烷基乙酰胺进行亲核取代反应得到次氮基三乙酸衍生物的步骤；

[0009]



[0010] 和

[0011] (c)用二烷基胺对次氮基三乙酸衍生物的一个羧基进行酰胺化以获得四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的步骤

[0012] 

[0013] 其中R^1、R^2、R^3和R^4独立地代表相同或不同的烃基，条件是烃基R^1、R^2、R^3和R^4中的碳原子总数为8-64。

[0014] 在该合成方法中用作反应溶剂的二氯甲烷在化学物质评价法和“其制造法规”；工业安全与健康法；空气污染控制法；水污染防治法；PRTR法等中被认定为有害物质，应避免使用它。此外，氯乙酰氯被认定为非医用有害物质。由于极高的反应性，它具有高度刺激性和腐蚀性。氯乙酰氯与水剧烈反应，产生强烈的热量，并产生氯化氢。因此，应避免使用它。此外，由于缩合剂水溶性碳化二亚胺(WSC)是昂贵的化学品，因此使用其作为原料合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺的生产成本高。这表明，虽然由于优异的萃取分离性能可以提高使用该化合物的萃取分离步骤的效率，但是金属萃取剂成本高，因此不能降低总成本。

[0015] 现有技术文献

[0016] [专利文献]

[0017] [专利文献1]JP2017-95407A

[0018] [专利文献2]JP2017-95774A

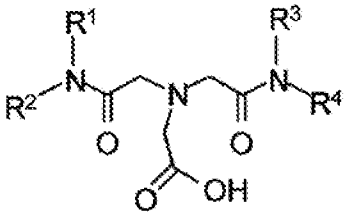
[0019] [专利文献3]JP2017-95768A

发明内容

[0020] 本发明的一个目的是提供一种合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的方法，该化合物可用作萃取剂，用于萃取有价值金属如稀有金属或贵金属，或高毒性的有害金属，该方法能够在不使用危险化学品或昂贵化学品的情况下简单、安全且低成本地生产化合物。

[0021] 为了解决上述问题，本发明人进行了深入研究，发现可以通过以下步骤合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物：使次氮基三乙酸作为原料与脱水剂反应以使其脱水，在减压下蒸发未反应的脱水剂及其反应残余物，使所得的次氮基三乙酸酐与二烷基胺反应，得到反应中间产物，类似地使反应中间产物与脱水剂反应，使其脱水，在减压下蒸发未反应的脱水剂及其反应残余物，然后使所得反应中间体酐与二烷基胺反应合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物。因此，本发明人发现该方法可以简单地以低成本进行。

[0022] 因此，本发明提供合成通式(1)表示的化合物的方法：

[0023] 

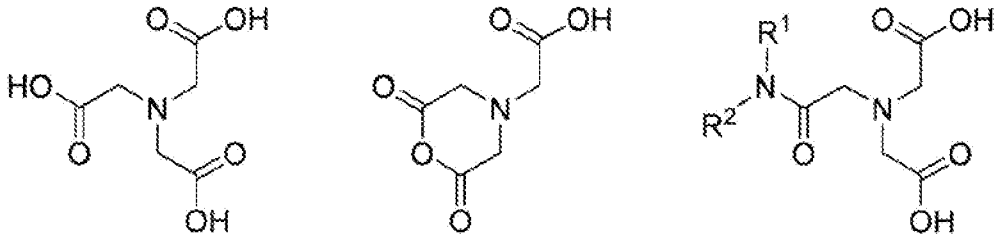
(1)

[0024] 其中在式(1)中，R^1、R^2、R^3和R^4分别代表相同或不同的烃基，条件是烃基R^1、R^2、R^3和R^4中的碳原子的总数为8至64，

[0025] 所述方法包括：

[0026] 步骤(I)：使次氮基三乙酸(i)脱水(分子内酯化)，得到次氮基三乙酸酐(ii)，使次氮基三乙酸酐(ii)与二烷基胺NHR^1R^2反应，得到次氮基三乙酸衍生物(iii)；

[0027]

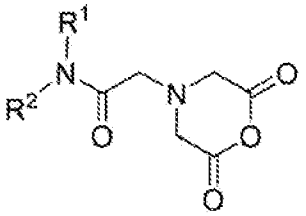


(i) (ii) (iii)

[0028] 和

[0029] 步骤(II)：使次氮基三乙酸衍生物(iii)脱水(分子内酯化)，得到次氮基三乙酸衍生物酐(iv)，使次氮基三乙酸衍生物酐(iv)与二烷基胺NHR^3R^4反应，得到通式(1)所示的化合物。

[0030]



(iv)

[0031] 根据本发明，提供一种合成四烷基次氮基乙酸二乙酰胺化合物的方法，该化合物可用作萃取剂，用于萃取有价值金属如稀有金属或贵金属，或高毒性的有害金属，该方法能够在不使用危险化学品或昂贵化学品的情况下简单、安全且低成本地生产化合物。因此，本发明在工业上非常有用。

附图说明

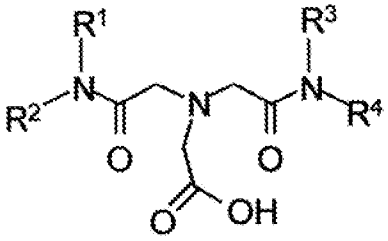
[0032] 图1是显示在实施例1中合成的四辛基次氮基乙酸二乙酰胺(TONTADA)的^{1}H NMR光谱的图。

具体实施方式

[0033] 下面通过参考一些实施方案描述本发明。然而，本发明不限于以下实施方案，并且可以在本发明的精神内适当地进行修改。

[0034] 通过本发明的方法获得的化合物或其盐由以下通式(1)表示：

[0035]



(1)

[0036] 其中在式(1)中，R^1、R^2、R^3和R^4独立地代表相同或不同的烃基，条件是烃基R^1、R^2、R^3

和R^4中的碳原子总数为8至64。

[0037] “其盐”是指由通式(1)表示的化合物和离子等形成的盐，并且用于形成盐的离子的类型不受限制。

[0038] 由通式(1)表示的化合物形成的盐的类型的实例包括但不限于铵盐、锂盐、钠盐、钾盐、盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐和乙酸盐。

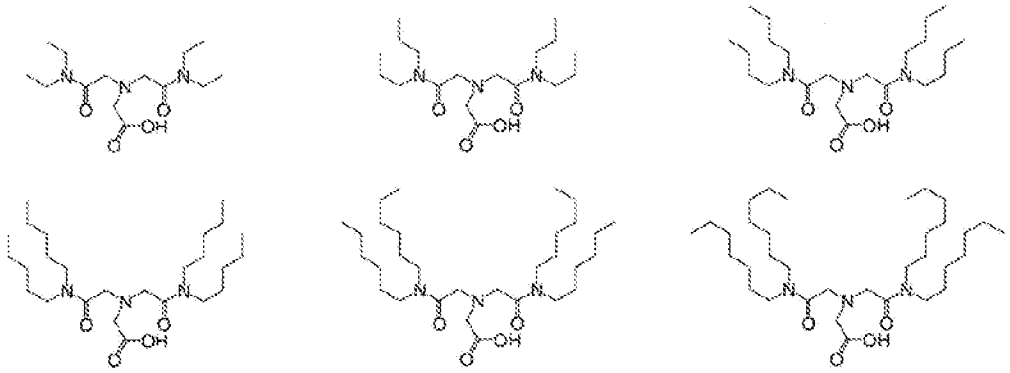
[0039] R^1、R^2、R^3和R^4各自代表相同或不同的烃基。“烃基”是指不限于直链饱和烃基的烃基，可以包含碳-碳不饱和键、支链结构和环状结构中的每一种。

[0040] 烃基R^1、R^2、R^3和R^4中的碳原子总数为8至64。总数优选不小于16，更优选不小于24，并且优选不大于56，更优选不大于48。

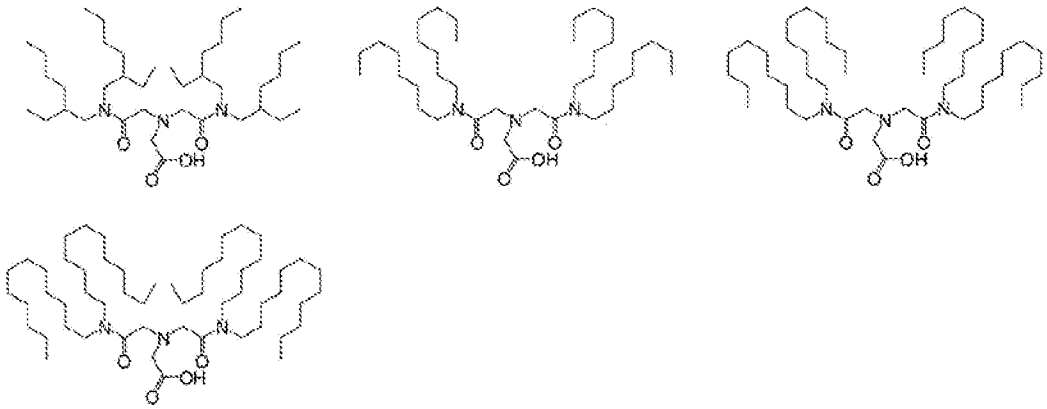
[0041] 每个烃基R^1、R^2、R^3和R^4中的碳原子数通常不小于2，优选不小于4，更优选不小于6，通常不大于16，优选不大于14，更优选不大于12。

[0042] R^1、R^2、R^3和R^4的实例包括乙基($-C_2H_5$)、正丙基($-{}^nC_3H_7$)、异丙基($-{}^iC_3H_7$)、正丁基($-{}^nC_4H_9$)、叔丁基($-{}^tC_4H_9$)、正戊基($-{}^nC_5H_{11}$)、正己基($-{}^nC_6H_{13}$)、正庚基($-{}^nC_7H_{15}$)、正辛基($-{}^nC_8H_{17}$)、2-乙基己基($-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$)、正壬基($-{}^nC_9H_{19}$)、正癸基($-{}^nC_{10}H_{21}$)、正十一烷基($-{}^nC_{11}H_{23}$)、正十二烷基($-{}^nC_{12}H_{25}$)、正十三烷基($-{}^nC_{13}H_{27}$)、正十四烷基($-{}^nC_{14}H_{29}$)、正十五烷基($-{}^nC_{15}H_{31}$)、正十六烷基($-{}^nC_{16}H_{33}$)、环己基($-{}^cC_6H_{11}$)、苯基($-C_6H_5$)和萘基($-C_{10}H_7$)。其中优选正己基($-{}^nC_6H_{13}$)、正辛基($-{}^nC_8H_{17}$)、2-乙基己基($-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$)、正壬基($-{}^nC_{10}H_{21}$)、正十二烷基($-{}^nC_{12}H_{25}$)等。

[0043] 通式(1)化合物的实例包括由下式表示的那些。



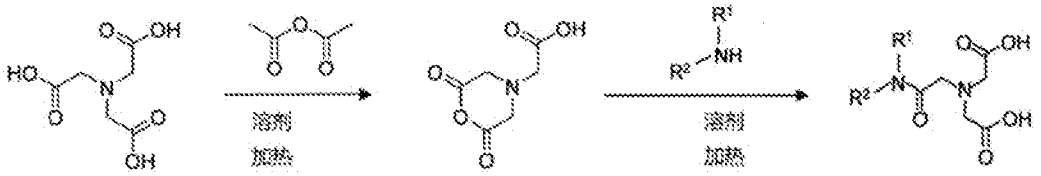
[0044]



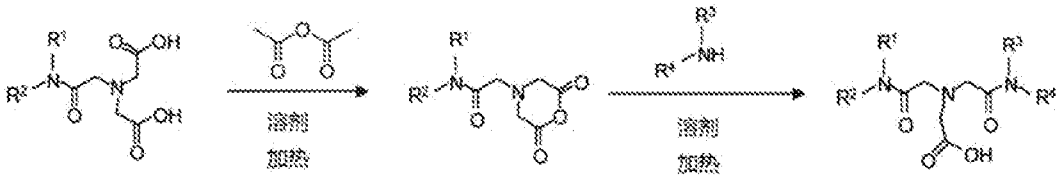
[0045] 本发明的制备方法包括以下步骤(I)和(II)。

[0046] (I)使次氮基三乙酸脱水，得到次氮基三乙酸酐，和使次氮基三乙酸酐与二烷基胺

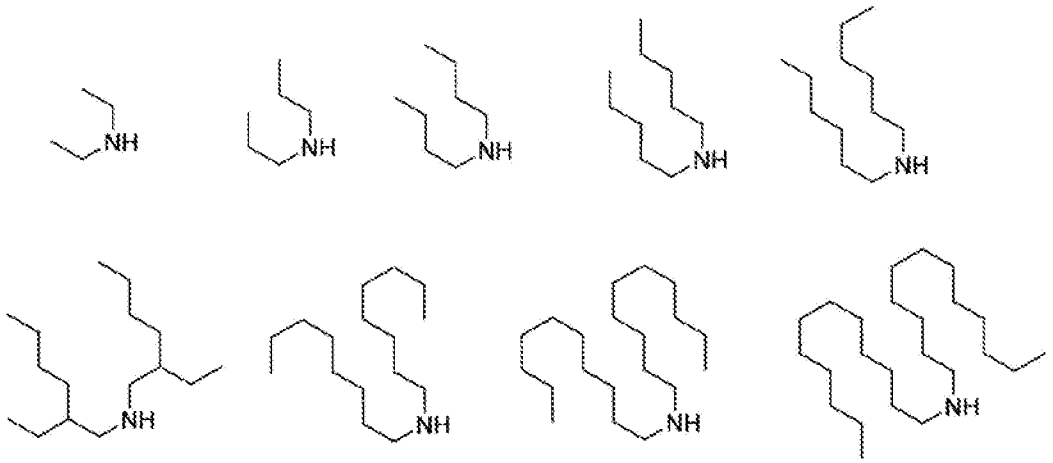
NHR^1R^2反应，使二烷基胺进行亲核取代反应，得到次氮基三乙酸衍生物的步骤。

[0047] 

[0048] (II)使次氮基三乙酸衍生物脱水，得到次氮基三乙酸衍生物酐，和使次氮基三乙酸衍生物酐与二烷基胺NHR^3R^4反应，用二烷基胺对一个羧基进行酰胺化，得到四烷基次氮基乙酸二乙酰胺的步骤。

[0049] 

[0050] 二烷基胺NHR^1R^2和二烷基胺NHR^3R^4的类型可以根据通式(1)中的R^1、R^2、R^3和R^4适当选择。二烷基胺类型的实例包括由下式表示的化合物。

[0051] 

[0052] 这些化合物可以是市售的，也可以是合成的。通过选择二烷基胺类型，可以制备对应于通式(1)的多种化合物。

[0053] <步骤(I)>

[0054] 在步骤(I)中，作为原料的次氮基三乙酸(i)与脱水剂反应以使其脱水，然后，优选地，未反应的脱水剂、其反应残余物(反应溶剂，和由反应产生的脱水剂的水解产物)等在减压下蒸发，然后使所得的次氮基三乙酸酐(ii)与二烷基胺(NHR^1R^2)反应，得到次氮基三乙酸衍生物(iii)。

[0055] 步骤(I)中的脱水反应优选在不低于室温的反应温度下进行不少于1小时的反应时间。

[0056] 反应温度越高，反应速率越高。然而，高反应温度可能导致副产物的产生。在实践中，高反应温度可能导致反应溶液的颜色变为棕色，或者在极端情况下变为黑色。因此，反应温度优选为室温(例如20℃)至40℃。

[0057] 在反应时间小于1小时的情况下，反应速率没有达到足够的水平。因此，反应时间优选为1至6小时，更优选为2至5小时。

[0058] 脱水剂不受限制，只要它是能够通过脱水将次氮基三乙酸(i)转化为次氮基三乙

酸酐(ii)的脱水剂即可。从使用脱水剂反应后,在减压下蒸发未反应的脱水剂和由反应产生的脱水剂的水解产物的角度考虑,脱水剂优选为低沸点脱水剂。脱水剂的实例包括乙酸酐、三氯乙酸酐、三氟乙酸酐和它们的混合物。当使用该方法时,不需要通过用水洗涤除去脱水剂,因此可以简化合成过程。也就是说,随后的合成过程可以在没有纯化的情况下开始。在保留脱水剂的情况下,它与随后的合成过程中使用的二烷基胺反应。因此,脱水剂优选在减压下完全蒸发。

[0059] 在相对于次氮基三乙酸(i)使用大量过量的脱水剂的情况下,可以更容易地进行反应,但在这种情况下减压下蒸发需要更长的时间。另一方面,在脱水剂的量约等于次氮基三乙酸(i)的量的情况下,反应不太可能进行。因此,相对于次氮基三乙酸(i),脱水剂的量优选为2至6当量,更优选为3至5当量。

[0060] 反应溶剂没有限制,只要它是可以溶解次氮基三乙酸(i)和脱水剂的溶剂即可。反应溶剂优选为低沸点溶剂。反应溶剂的实例包括吡啶、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺,以及它们的混合物。其中更优选吡啶,因为它还起到脱水反应的催化剂的作用。

[0061] 可以根据真空度设定减压下蒸发的温度。随着温度升高,变得更可能产生副产物,这可能导致产物颜色变为棕色,或者在极端情况下变为黑色。因此,减压下蒸发优选在尽可能低的温度(例如50至70℃)下以足够的真空度进行。

[0062] 步骤(I)中与二烷基胺的亲核取代反应优选在不低于室温的反应温度下进行不少于8小时的反应时间。

[0063] 反应温度越高,反应速率越高。然而,高反应温度可能导致副产物的产生。因此,反应温度优选为室温(例如20℃)至50℃。

[0064] 在反应时间小于5小时的情况下,反应速率没有达到足够的水平。因此,反应时间优选为8至20小时,更优选为10至18小时。

[0065] 相对于步骤(I)中获得的次氮基三乙酸酐(ii),二烷基胺的量优选不小于1.0当量,更优选1.0-1.1当量。在该量小于1.0当量的情况下,剩下了相当大量的未反应的次氮基三乙酸酐(ii)及其水解产物次氮基三乙酸(i)。因此,在最终产物用作金属萃取剂的情况下,由于所用的金属萃取剂含有残留的次氮基三乙酸酐(ii)和次氮基三乙酸(i),因此在溶剂萃取中发生萃取抑制。这可能导致萃取分离性能不足,这是有问题的。另一方面,在该量超过1.1当量的情况下,剩余未反应的二烷基胺。尽管二烷基胺在某些情况下不影响溶剂萃取,但其过量使用是没有意义的,并且增加了合成原料的成本。因此,该量优选不超过1.1当量。

[0066] 反应溶剂没有限制,只要它是可以溶解由次氮基三乙酸(i)制备的次氮基三乙酸酐(ii)和二烷基胺并且不抑制反应的溶剂即可。反应溶剂的实例包括吡啶、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺。更优选DMF。

[0067] 在需要高纯度产物的情况下,可以通过用酸或碱的中和反应,或通过使用诸如丙酮的不良溶剂的再沉淀来进行纯化。另一方面,在要降低成本的情况下,或者在杂质不影响溶剂萃取的情况下,可以省略纯化过程。

[0068] <步骤(II)>

[0069] 在步骤(II)中,在步骤(I)中获得的次氮基三乙酸衍生物(iii)与脱水剂类似于如上所述的步骤(I)进行反应以使其脱水,然后,优选地,未反应的脱水剂、其反应残余物(反

应溶剂，和由反应产生的脱水剂的水解产物）等在减压下蒸发，然后使所得的次氮基三乙酸衍生物酐(iv)与二烷基胺NHR^3R^4反应，得到四烷基次氮基三乙酸二乙酰胺化合物(1)。

[0070] 步骤(II)中的脱水反应优选在不低于室温的反应温度下进行不少于1小时的反应时间。

[0071] 反应温度越高，反应速率越高。然而，高反应温度可能导致副产物的产生。因此，反应温度优选为室温(例如20℃)至40℃。

[0072] 在反应时间小于1小时的情况下，反应速率没有达到足够的水平。因此，反应时间优选不少于1小时。

[0073] 脱水剂不受限制，只要它是能够通过脱水将次氮基三乙酸衍生物(iii)转化为次氮基三乙酸衍生物酐(iv)的脱水剂即可。从使用脱水剂反应后，在减压下蒸发未反应的脱水剂和由反应产生的脱水剂的水解产物的角度考虑，脱水剂优选为低沸点脱水剂。脱水剂的实例包括乙酸酐、三氯乙酸酐、三氟乙酸酐和它们的混合物。当使用该方法时，不需要通过用水洗涤除去脱水剂，因此可以简化合成过程。也就是说，随后的合成过程可以在没有纯化的情况下开始。在保留脱水剂的情况下，它与随后的合成过程中使用的二烷基胺反应。因此，脱水剂优选在减压下完全蒸发。

[0074] 在相对于步骤(I)中获得的次氮基三乙酸衍生物(iii)使用大量过量的脱水剂的情况下，可以更容易地进行反应，但在这种情况下减压下蒸发需要更长的时间。另一方面，在脱水剂的量约等于次氮基三乙酸衍生物(iii)的量的情况下，反应不太可能进行。因此，相对于次氮基三乙酸衍生物(iii)，脱水剂的量优选为2至6当量，更优选为3至5当量。

[0075] 反应溶剂没有限制，只要它是可以溶解次氮基三乙酸衍生物(iii)和脱水剂的溶剂即可。反应溶剂优选为低沸点溶剂。反应溶剂的实例包括吡啶、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺，以及它们的混合物。其中更优选吡啶，因为它还起到脱水反应的催化剂的作用。

[0076] 可以根据真空度设定减压下蒸发的温度。随着温度升高，变得更有可能产生副产物。因此，减压下蒸发优选在尽可能低的温度(例如50至70℃)下以足够的真空度进行。

[0077] 步骤(II)中与二烷基胺的亲核取代反应优选在不低于室温的反应温度下进行不少于8小时的反应时间。

[0078] 反应温度越高，反应速率越高。然而，高反应温度可能导致副产物的产生。因此，反应温度优选为室温(例如20℃)至50℃。

[0079] 在反应时间小于5小时的情况下，反应速率没有达到足够的水平。因此，反应时间优选为8至20小时，更优选为10至18小时。

[0080] 相对于步骤(II)中获得的次氮基三乙酸衍生物酐(iv)，二烷基胺的量优选不小于1.0当量，更优选1.0-1.1当量。在该量小于1.0当量的情况下，剩下了相当大量的未反应的次氮基三乙酸衍生物酐(iv)及其水解产物次氮基三乙酸衍生物(iii)。因此，在最终产物用作金属萃取剂的情况下，由于用于溶剂萃取的金属萃取剂含有残余的次氮基三乙酸衍生物酐(iv)和次氮基三乙酸衍生物(iii)，因此溶剂萃取可能受到不利影响而导致萃取效率等降低。另一方面，在该量超过1.1当量的情况下，剩余未反应的二烷基胺。尽管二烷基胺在某些情况下不影响溶剂萃取，但其过量使用是没有意义的，并且增加了合成原料的成本。因此，该量优选不超过1.1当量。

[0081] 反应溶剂没有限制，只要它是可以溶解由次氮基三乙酸衍生物(iii)制备的次氮基三乙酸衍生物酐(iv)和二烷基胺并且不抑制反应的溶剂即可。反应溶剂的实例包括吡啶、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺。更优选DMF。

[0082] 在次氮基三乙酸衍生物酐(iv)和二烷基胺可溶于用于使用四烷基次氮基乙酸二乙酰胺进行金属的溶剂萃取的有机溶剂中的情况下，该有机溶剂可用作反应溶剂。在这种情况下，含有反应后得到的金属萃取剂的溶液可以原样地，或者在将金属萃取剂浓度调节到预定水平之后，用作溶剂萃取的有机相。另一方面，在反应介质是水溶性的情况下，反应后需要在减压下蒸发反应介质。

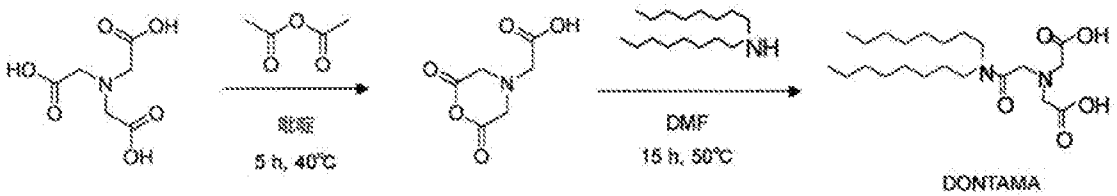
[0083] 在需要高纯度产物的情况下，可以将产物溶解在用于溶剂萃取的有机溶剂中，然后可以使用酸或水洗涤。此后，含有金属萃取剂(四烷基次氮基乙酸二乙酰胺)的溶液可以原样或在将金属萃取剂浓度调节到预定水平之后用作溶剂萃取的有机相。在要降低成本的情况下，或者在杂质不影响溶剂萃取的情况下，可以省略纯化过程。

[0084] 实施例

[0085] 下面通过参考实施例更具体地描述本发明。但是，在本发明的精神范围内，可以适当地修改本发明。因此，不应将本发明的范围解释为限于以下具体实施例。

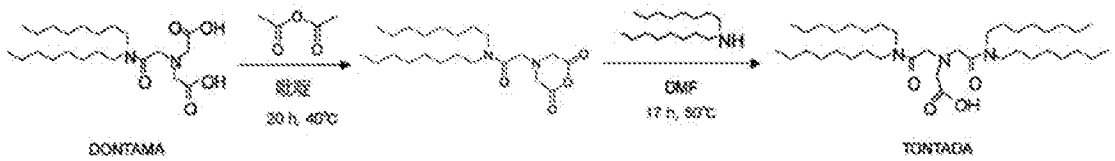
[0086] <实施例1：四辛基次氮基乙酸二乙酰胺(TONTADA)的合成>

[0087] 通过由以下反应式表示的反应，合成2,2'-(2-(二辛基氨基)-2-氧代乙基氮烷二基)二乙酸(下文中可简称为“DONTAMA”)。

[0088] 

[0089] 将30mL(0.37mol)吡啶作为溶剂和20.6g(0.2mol)乙酸酐作为脱水剂与9.75g(0.05mol)次氮基三乙酸混合，并在40℃下反应5小时。此后，将混合物加热至60℃，并在减压下蒸发过量的乙酸酐和吡啶，以及由反应产生的乙酸。向所得的次氮基三乙酸酐中加入50mL二甲基甲酰胺(DMF)。在完全溶解后，加入12.32g(0.05mol)二辛基胺，并在50℃下进行反应15小时。然后，将混合物加热至75℃，减压下蒸发溶剂。向所得产物中加入130mL水和20mL 5mol/L氢氧化钠水溶液(OH-，0.1mol)。在完全溶解后，在室温下搅拌下加入37mL3mol/L盐酸(H+，0.111mol)，并通过过滤收集产生的沉淀物。用100mL水洗涤以除去过量的酸。随后，加入100mL丙酮，然后通过加热使产物完全溶解。然后冷却所得溶液，使产物再沉淀，过滤收集产物。使用核磁共振法(NMR)鉴定所得白色粉末，结果发现是2,2'-(2-(二辛基氨基)-2-氧代乙基氮烷二基)二乙酸(DONTAMA)。

[0090] 通过由以下反应式表示的反应，合成四辛基次氮基乙酸二乙酰胺(下文中可简称为“TONTADA”)。

[0091] 

[0092] 将6mL(0.075mol)吡啶作为溶剂和4.1g(0.04mol)乙酸酐作为脱水剂与4.2g

(0.01mol)合成的DONTAMA混合，并在40℃下反应20小时。此后，将混合物加热至70℃，并在减压下蒸发过量的乙酸酐和吡啶，以及由反应产生的乙酸。向所得的DONTAMA酐中加入15mL二甲基甲酰胺(DMF)。在完全溶解后，加入2.5g(0.01mol)二辛基胺，并在50℃下进行反应17小时。然后，将混合物加热至75℃，减压下蒸发溶剂。将所得产物再溶解在合适的有机溶剂中后，用100mL 1mol/L盐酸分离三次，用100mL超纯水分离三次，然后在减压下完全蒸发溶剂。使用核磁共振法(NMR)鉴定所得合成产物，结果发现是四辛基次氮基乙酸二乙酰胺(TONTADA)。^{1}H NMR的结果在图1中示出。

[0093] ^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$，25℃)：δ0.88(m，12H，CH_3)，1.27(s，40H，$CH_3(CH_2)_5$)，1.52(m，8H，CH_2CH_2N)，3.10(t，4H，CH_2N)，3.30(t，4H，CH_2N)，3.48(s，2H，NCH_2COOH)，3.68(s，4H，$NCH_2C=O$)。

[0094] 工业实用性

[0095] 根据本发明，用于萃取有价值金属(例如稀有金属或贵金属)或高毒性有害金属的萃取剂可以简单、安全且廉价地合成而不使用有害化学品或昂贵的化学品。因此，本发明在工业上非常有用。

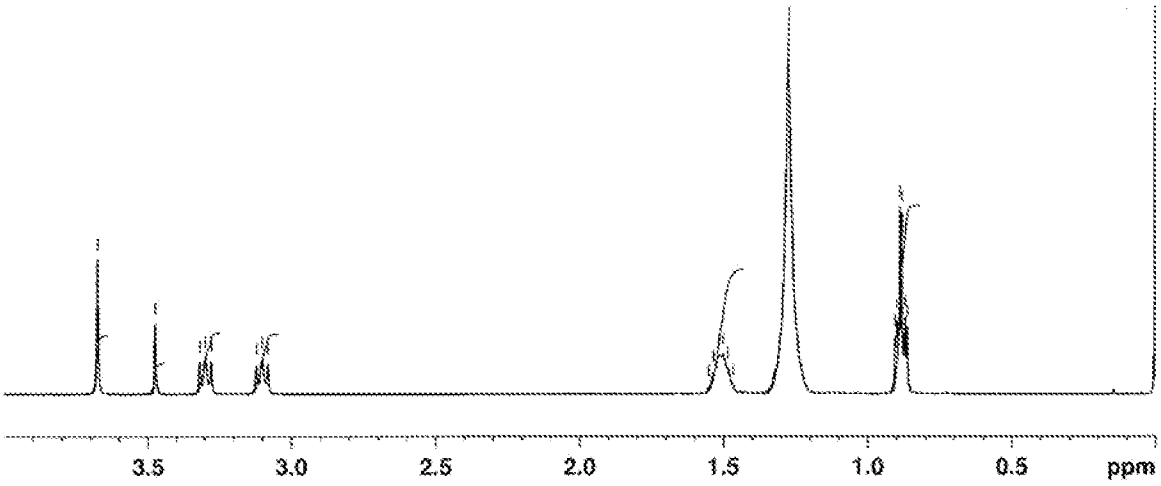


图1