



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101824050 A

(43) 申请公布日 2010.09.08

(21) 申请号 200910218124.6

(22) 申请日 2009.12.28

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 毕吉福 张学全 姜连升 蔡洪光
王蓓 张春雨 那丽华 代全权
范长亮

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001
代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C07F 9/142 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

可溶性氯化铈配合物的制备方法

(57) 摘要

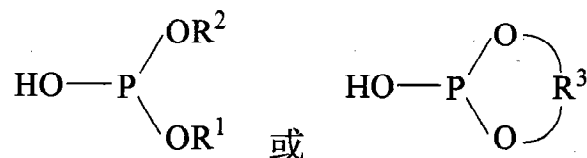
本发明提供了可溶性氯化铈配合物的制备方法,采用氯化铈水溶液为原料,避免使用无水氯化铈,简化了合成工艺,降低了氯化铈配合物的合成成本。该方法制造的氯化铈配合物不仅能够溶解于极性溶剂中,而且能够溶解在非极性溶剂中。该方法制造的氯化铈配合物在溶解能力相对较弱的脂烃类溶剂中,甚至是碳原子数不高于 6 的溶解能力更低的脂烃溶剂中,具有优良的溶解性。氯化铈配合物溶于脂烃溶剂中,可实现输送,便于工业应用,同时有利于提高稀土的利用效率。

1. 可溶性氯化钼配合物的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:氯化钼水溶液、醇和亚磷酸二烷基酯在反应器内共混形成均相体系,进行反应,反应温度为 10-150℃,反应时间为 5 分钟-12 小时;所述的亚磷酸二烷基酯与氯化钼的物质的量的比为 0.5-60,所述的醇与氯化钼水溶液的体积比为 3.0-30;然后脱除体系中水和醇,得到氯化钼与亚磷酸二烷基酯的配合物;

所述的氯化钼水溶液为饱和氯化钼水溶液或非饱和氯化钼水溶液;

所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇或它们的混合物;

所述的亚磷酸二烷基酯,其结构式为:



R^1 和 R^2 为碳原子数等于或大于 1 的烷基, R^3 为碳原子数等于或大于 2 的亚烷基。

2. 如权利要求 1 所述的可溶性氯化钼配合物的制备方法,其特征在于,所述的反应温度为 20-100℃。

3. 如权利要求 1 所述的可溶性氯化钼配合物的制备方法,其特征在于所述的亚磷酸二烷基酯与氯化钼的物质的量的比为 1.0 到 10。

4. 如权利要求 1 所述的可溶性氯化钼配合物的制备方法,其特征在于所述的醇为乙醇。

5. 如权利要求 1 所述的可溶性氯化钼配合物的制备方法,其特征在于所述的亚磷酸二烷基酯,其结构式中 R^1 和 R^2 的碳原子数大于或等于 4, R^3 的碳原子数大于或等于 7。

可溶性氯化钕配合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可溶性氯化钕配合物的制备方法。

背景技术

[0002] 稀土元素用途广泛,二十世纪六十年代,中国科学家最早将稀土配合物用作聚合催化剂。研究发现钕元素聚合活性最高,因而聚合催化剂通常采用钕元素含量高的稀土。稀土元素性质相近难以完全分离,因而在聚合催化剂领域习惯将钕系催化剂称为稀土催化剂,同样习惯将氯化钕配合物称为氯化稀土配合物。氯化稀土配合物多数是由无水氯化稀土合成,仅有极少数可在乙醇中用含结晶水氯化稀土合成,因此氯化稀土配合物绝大部分合成麻烦,成本昂贵。

[0003] 氯化稀土配合物不溶于碳氢非极性溶剂中,仅能以固态形式使用,所以氯化稀土配合物的有效利用率很低。用氯化稀土的乙醇配合物作为催化剂组分催化双烯烃聚合时,由于氯化稀土乙醇配合物不溶于脂烃溶剂中,氯化稀土的有效利用率只有 0.7% (《稀土催化剂与聚合》,欧阳均著,19 页)。

[0004] 提高氯化稀土配合物的分散能力,使氯化稀土配合物达到均相分散,是提高氯化稀土配合物有效利用率的最有效方法。同时,避免使用无水氯化稀土为原料制备氯化稀土配合物,是降低合成成本和简化合成工艺的关键技术。国内外的研究者对这两方面的课题进行了研究,但是最终都难以避免使用无水氯化稀土为原料,并且制得的氯化稀土配合物难溶于脂烃溶剂中。

[0005] 国外学者先将无水氯化稀土溶于四氢呋喃极性溶剂中,然后在高速搅拌下将氯化稀土的四氢呋喃溶液滴加到己烷中,制得氯化稀土配合物的纳米级颗粒 (Kwag G, Kim D., Lee S., Bac C., Morphology and Activity of Nanosized NdCl_3 Catalyst for 1, 3-Butadiene Polymerization, J. Appl. Polym. Sci., 2005, 97 :1278-1283.)。该配合物虽然可以制成纳米级颗粒,但是仍未能达到溶解效果,并且制备过程中使用大量的四氢呋喃,污染环境。

[0006] 中国研究人员将无水氯化稀土制成高碳醇的配合物,该配合物可以在碳氢溶剂中成半透明的胶体状态 (稀土配合物聚合异戊二烯反应特征的研究,任长友,中国科学院研究院硕士学位论文)。无水氯化稀土的高碳醇配合物分散在己烷中形成胶体,三天后出现沉淀,并没有真正溶解在己烷中。

[0007] 氯化稀土的磷酸三丁酯配合物可溶于芳烃溶剂中 (EP 0994131A1),但氯化稀土的磷酸三丁酯配合物采用无水氯化稀土为原料。虽然氯化稀土的中性磷酸酯配合物可以采用带结晶水的氯化稀土为原料 (不同配位基团稀土化合物在异戊二烯聚合中的催化活性,陈文启,稀土催化合成橡胶文集,113 页),但合成过程中使用芳烃为溶剂。众所周知,芳烃溶剂的毒性大,对环境污染严重。

发明内容

[0008] 本发明提供了可溶性氯化钆配合物的制备方法。该方法是以氯化钆水溶液和亚磷酸二烷基酯为反应原料,采用本发明提供的技术条件,进行反应,得到反应产物。由于反应产物具有类似于无定型的性质,无法制得晶体来确定反应产物的具体结构。同时,由于本发明提供的制备方法与常规的理念不同,得到的反应产物性质独特。这为确定反应产物的结构带来了困难。但是,采用化学分析方法对制得的氯化钆与亚磷酸二烷基酯的配合物进行分析。根据实验事实和分析数据可以确定:反应产物是氯化钆与亚磷酸二烷基酯的配合物。配合物的结构和性质需要更深入的研究。

[0009] 本发明提供的制备方法所得到的氯化钆与亚磷酸二烷基酯的配合物不仅能够溶解在极性溶剂中,而且能够溶解在非极性溶剂中。该方法制备的氯化钆配合物在溶解能力相对较弱的脂烃类溶剂中,甚至是碳原子数不高于 6 的溶解能力更低的脂烃溶剂中,仍具有优良的溶解能力。

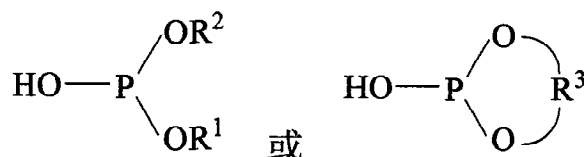
[0010] 本发明提供的可溶性氯化钆配合物的制备方法如下:氯化钆水溶液、醇和亚磷酸二烷基酯在反应器内共混形成均相体系,进行反应,反应温度为 10-150℃,其中较好的为 20-100℃;反应时间为 5 分钟-12 小时;所述的亚磷酸二烷基酯与氯化钆的物质的量的比为 0.5-60,其中较好的为 1.0 到 10;所述的醇与氯化钆水溶液的体积比为 3.0-30;然后脱除体系中水和醇,得到氯化钆与亚磷酸二烷基酯的配合物。

[0011] 所述的氯化钆水溶液为饱和氯化钆水溶液或非饱和氯化钆水溶液。

[0012] 所述的醇为甲醇、乙醇、丙醇或它们的混合物,较好的是乙醇;醇是分散介质,使亚磷酸二烷基酯和氯化钆水溶液充分接触,同时在脱水的过程中便于水分充分脱除。本发明不排斥醇与氯化钆水溶液的体积比大于 30,但是醇的用量提高,造成制备成本提高。

[0013] 所述的亚磷酸二烷基酯,其结构式为:

[0014]



[0015] R^1 和 R^2 为碳原子数等于或大于 1 的烷基, R^3 为碳原子数等于或大于 2 的亚烷基;较好的 R^1 和 R^2 的碳原子数大于或等于 4, R^3 的碳原子数大于或等于 7。

[0016] 溶解性是一种物质溶解在另一种物质里的能力。通常是通过观察溶解现象来判断的。表示溶解性的有易溶、可溶、微溶和难溶等。本发明中,氯化钆与亚磷酸二烷基酯的配合物的溶解性是通过观察配合物能否分散在溶剂中形成均相溶液来判断的。实施例 1-3 所制得的氯化钆与亚磷酸二烷基酯的配合物的溶解性如下:

[0017]

实施例	溶剂	溶解现象	溶液状态
1	己烷	溶解	淡蓝紫色均相己烷溶液
2	己烷	溶解	淡蓝紫色均相己烷溶液

实施例	溶剂	溶解现象	溶液状态
3	四氢呋喃	溶解	淡蓝紫色均相四氢呋喃溶液

[0018] 证明本发明提供的制造方法不仅能制得溶解于极性溶剂的氯化铈与亚磷酸二烷基酯的配合物,也能制得溶解于脂烃溶剂的氯化铈与亚磷酸二烷基酯的配合物。

[0019] 本发明中,采用化学分析方法对制得的氯化铈与亚磷酸二烷基酯的配合物进行分析。实施例 1 中氯化铈与亚磷酸二异辛酯配合物的己烷溶液中铈元素的摩尔浓度为 54.5 毫摩尔/升,氯元素的摩尔浓度为 162.4 毫摩尔/升,磷元素的摩尔浓度为 166.2 毫摩尔/升。经计算,氯化铈与亚磷酸二异辛酯配合物的己烷溶液中铈元素的物质的量为 10.90 毫摩尔,氯元素与铈元素的物质的量的比例为 2.98,磷元素与铈元素的物质的量的比例为 3.05。而反应前加入的氯化铈水溶液中铈元素的物质的量为 10.93 毫摩尔,氯化铈完全反应生成氯化铈与亚磷酸二异辛酯配合物;配合物中氯元素与铈元素的物质的量的比例为 2.98,说明在反应过程中氯元素没有损失,同时说明生成的氯化铈与亚磷酸二异辛酯配合物是三氯化铈与亚磷酸二异辛酯的配合物;配合物中磷元素与铈元素的物质的量的比例为 3.05,这与反应开始时加入的亚磷酸二异辛酯与氯化铈的物质的量的比例吻合,说明反应过程中亚磷酸二异辛酯也没有损失。

[0020] 本发明提供的制备方法得到的可溶性氯化铈配合物具有类似于无定型的性质。实施例 1 的数据表明,将 70℃ 下反应得到的蓝紫色透明粘稠反应产物冷却到 10℃ 时,凝固成蓝紫色透明固体物;将温度升高到 50℃,蓝紫色透明固体物又逐渐软化成蓝紫色透明粘稠物。反应产物表现出的这种性质,类似于玻璃。说明本发明提供的可溶性氯化铈配合物的制备方法制备的氯化铈配合物是一种独特的配合物。这与本发明提供的制备方法和亚磷酸二烷基酯本身的独特性质有关。本发明制得的氯化铈配合物由于具有这种类似于无定型的性质,因而无法制得配合物晶体来表征配合物的结构。

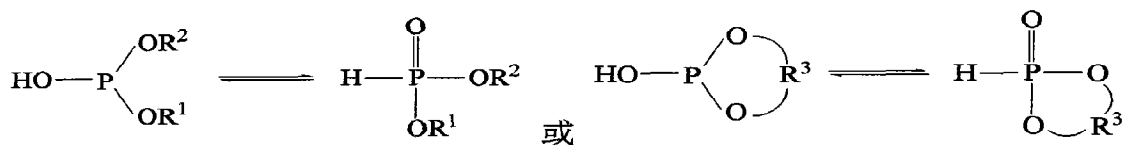
[0021] 采用化学分析方法对制得的氯化铈与亚磷酸二烷基酯的配合物进行分析。实验事实和分析数据可以确定:反应产物是氯化铈与亚磷酸二烷基酯的配合物。实施例 1 和 2 的事实证明:氯化铈与亚磷酸二烷基酯的反应产物溶解于脂烃溶剂中。实施例 1 的数据分析表明,反应前加入的稀土元素全部溶解到己烷中,并且己烷中氯元素与铈元素的物质的量的比为 2.98,说明反应产物的结构中具有 1 分子铈和 3 分子氯的结构。三氯化铈本身是不能溶解在己烷溶剂中的,只有使三氯化铈形成可溶性的氯化铈配合物才能溶解在己烷中。制备过程中加入乙醇为分散介质,可能会形成氯化铈的醇合物,但是文献已经指出:氯化铈乙醇配合物不能溶解在脂烃溶剂中,因而唯一的结论就是亚磷酸二烷基酯与氯化铈发生配位反应,形成氯化铈的亚磷酸二烷基酯配合物,从而溶解于己烷溶剂中。

[0022] 有益效果:本发明提供了一种可溶性氯化铈配合物的制备方法,采用氯化铈水溶液为原料,避免使用无水氯化铈,简化了合成工艺,降低了氯化铈配合物的合成成本。

[0023] 稀土配合物溶于脂烃溶剂中,可实现输送,便于工业应用。虽然已有技术中制备的稀土配合物可溶于极性溶剂或芳烃溶剂中,但是当稀土配合物作为配位催化剂使用时,极性溶剂和芳烃类溶剂破坏活性中心,同时芳烃类溶剂和绝大多数的极性溶剂对环境不友好。而脂烃溶剂相对环境友好,并且现在大工业聚合生产中的溶剂多数为脂烃溶剂。本发明实现了氯化铈配合物在脂烃溶剂中的溶解,便于氯化铈配合物的应用,同时有利于提高稀土的利用效率。

[0024] 亚磷酸二烷基酯本身存在如下两种结构形式的平衡:

[0025]



[0026] 因而,存在氯化稀土与亚磷酸二烷基酯的两种结构形式的配位反应:(1)当亚磷酸二烷基酯中 R^1 和 R^2 为碳原子数等于或大于1的烷基和 R^3 为碳原子数等于或大于2的亚烷基,且亚磷酸二烷基酯与氯化铈的物质的量的比大于0.5,亚磷酸二烷基酯都可以与氯化铈在含水介质中进行配位,得到透明均相的氯化铈与亚磷酸二烷基酯的配合物,并且得到的配合物溶解于极性溶剂中;

[0027] (2)当亚磷酸二烷基酯结构中 R^1 和 R^2 为碳原子数等于或大于4的烷基和 R^3 为碳原子数等于或大于7的亚烷基,且亚磷酸二烷基酯与氯化铈的物质的量的比大于1.0时,反应得到氯化铈与亚磷酸二烷基酯的配合物;溶于脂烃溶剂中;

[0028] (3)亚磷酸二烷基酯结构中 R^1 和 R^2 为碳原子数大于4的烷基和 R^3 为碳原子数大于7的亚烷基,亚磷酸二烷基酯具体为亚磷酸二丁酯及其异构烷基酯、亚磷酸二戊酯及其异构烷基酯、亚磷酸二己酯及其异构烷基酯、亚磷酸二庚酯及其异构烷基酯、亚磷酸二辛酯及其异构烷基酯、亚磷酸二壬酯及其异构烷基酯、亚磷酸癸丁酯及其异构烷基酯、亚磷酸环戊酯及其异构烷基酯、亚磷酸环庚酯及其异构烷基酯、亚磷酸环辛酯及其异构烷基酯、亚磷酸环壬酯及其异构烷基酯、亚磷酸环癸酯及其异构烷基酯,或者它们的混合物;当亚磷酸二烷基酯中 R^1 、 R^2 或 R^3 的碳原子数大于10时,虽然反应得到氯化稀土与亚磷酸二烷基酯的配合物溶于脂烃溶剂中,但是成本较高。所述的脂烃溶剂为碳原子数等于或大于5的脂烃溶剂,较好的是碳原子数为5至10的脂烃溶剂或碳原子数为5至12的脂烃溶剂混合溶剂。

[0029] 本发明中,可溶于脂烃溶剂中的氯化铈配合物同样可溶于其它极性溶剂和芳烃溶剂中。众所周知,氯化稀土是盐,无法溶解在脂烃溶剂;氯化稀土配合物是一种极性金属配合物,可以溶解在极性溶剂中,某些氯化稀土配合物可以溶解在芳烃溶剂中,但是直到本发明之前,还未出现可以溶解在脂烃溶剂的氯化稀土配合物。由于脂烃是氯化稀土配合物的不良溶剂,因而要实现氯化稀土配合物在脂烃中的溶解是很艰难的课题。本发明利用亚磷酸二烷基酯本身的结构特点,采用本发明中的技术方法,制备的氯化铈配合物可溶解在脂烃溶剂中;在芳烃类溶剂和极性溶剂中同样具有优异的溶解性。

[0030] 本发明提供的氯化铈配合物,原料来源广泛。通常合成氯化稀土配合物的方法都必须使用无水氯化稀土。而无水氯化稀土容易吸水,不容易贮存,使用时操作要求苛刻。氯化稀土是以结晶水的形式存在的,需要完全脱除结晶水,才能制得无水氯化稀土,而脱除结晶水的过程中,氯化稀土非常容易水解为氯氧化稀土,同时产生氯化氢,污染环境。因而制备无水氯化稀土的工艺复杂,控制要求严格,无水氯化稀土成本非常高。

具体实施方式

[0031] 实施例1:

[0032] 用10毫升移液管准确量取10毫升浓度为1.0933M的氯化铈水溶液,加入到容积为500毫升的圆底烧瓶中,再加入300毫升乙醇,混合均匀。然后再用移液管量取10.8毫

升 (32.8 毫摩尔) 亚磷酸二异辛酯加入到上述圆底烧瓶中, 混合均匀, 混合溶液为紫红色。将圆底烧瓶放入 70℃ 的水浴中加热反应 1 小时, 然后抽真空, 将乙醇和水脱除, 得到蓝紫色透明粘稠反应产物。冷却水浴温度, 将水浴温度冷却到 10℃, 蓝紫色透明粘稠反应产物凝固成蓝紫色透明固体物。再次调节水浴温度, 将水浴温度调节到 50℃, 蓝紫色透明固体物逐渐软化成蓝紫色透明粘稠物, 向圆底烧瓶内加入 150 毫升己烷, 搅拌, 蓝紫色透明粘稠反应产物逐渐分散到己烷中, 形成淡蓝紫色均相己烷溶液。将淡蓝紫色均相己烷溶液全部转移到 200 毫升的容量瓶中, 补加己烷稀释到刻度。定容后, 将反应产物的己烷溶液密封保存在长颈安培瓶中。经分析, 反应产物的己烷溶液中钼元素的摩尔浓度为 54.5 毫摩尔 / 升, 氯元素的摩尔浓度为 162.4 毫摩尔 / 升, 磷元素的摩尔浓度为 166.2 毫摩尔 / 升。

[0033] 实施例 2:

[0034] 称取 20℃ 下饱和氯化钼水溶液 15.0876 克, 加入到 150 毫升的反应器中, 并向圆底烧瓶中加入 10 毫升丙醇, 混合均匀。然后用移液管量取 19.6 毫升 (59.5 毫摩尔) 亚磷酸二异辛酯加入到上述圆底烧瓶中, 混合均匀, 混合溶液为紫红色。将反应器放入到 80℃ 水浴中加热反应 2 小时, 然后抽真空, 将丙醇和水脱除, 得到蓝紫色透明粘稠反应产物。调节水浴温度, 将水浴温度调节到 50℃, 向圆底烧瓶内加入 60 毫升己烷, 搅拌, 蓝紫色透明粘稠反应产物逐渐分散到己烷中, 形成淡蓝紫色均相己烷溶液。将淡蓝紫色均相己烷溶液全部转移到 100 毫升的容量瓶中, 补加己烷稀释到刻度。定容后, 将反应产物的己烷溶液密封保存在长颈安培瓶中。经分析, 反应产物的己烷溶液中钼元素的摩尔浓度为 297.4 毫摩尔 / 升, 氯元素的摩尔浓度为 895.2 毫摩尔 / 升, 磷元素的摩尔浓度为 588.9 毫摩尔 / 升。

[0035] 实施例 3:

[0036] 用 10 毫升移液管准确量取 10 毫升浓度为 1.0933M 的氯化钼水溶液, 加入到容积为 250 毫升的圆底烧瓶中。然后再将 150 毫升含有 32.8 毫摩尔亚磷酸二甲酯的甲醇溶液加入到上述圆底烧瓶中, 混合均匀, 混合溶液为紫红色。将圆底烧瓶放入 70℃ 的水浴中加热反应 1.5 小时, 然后抽真空, 将甲醇和水脱除, 得到蓝紫色透明粘稠反应产物。将反应产物冷却到室温, 向圆底烧瓶内加入 150 毫升四氢呋喃, 搅拌, 蓝紫色透明粘稠反应产物逐渐分散到四氢呋喃中, 形成淡蓝紫色均相四氢呋喃溶液。

[0037] 实施例 4-13:

[0038] 除亚磷酸二烷基酯及其用量, 以及溶解反应产物的溶剂见表 1 外, 其余全同实施例 3。

[0039] 表 1

[0040]

实施例	亚磷酸二烷基酯		溶剂	反应产物溶液颜色
	名称	用量 (毫摩尔)		
4	亚磷酸二甲酯	5.5	乙醇	紫红色透明溶液
5	亚磷酸二乙酯	656	无	蓝紫色透明溶液
6	亚磷酸二正丙酯	10.9	乙醇	紫红色透明溶液
7	亚磷酸二异丙酯	219	无	蓝紫色透明溶液
8	亚磷酸环乙酯	21.9	乙醇	紫红色透明溶液
9	亚磷酸环丙酯	32.8	四氢呋喃	淡蓝紫色均相溶液

[0041]

10	亚磷酸环丁酯	65.6	甲苯	蓝紫色透明溶液
11	亚磷酸环戊酯	109	无	蓝紫色透明溶液
12	亚磷酸环异戊酯	87.5	二甲苯	蓝紫色透明溶液
13	亚磷酸环己酯	43.7	苯	蓝紫色透明溶液

[0042] 实施例 14-22 :

[0043] 除亚磷酸二异辛酯用量,反应温度及反应时间见表 2 外,其余全同实施例 1。

[0044] 表 2

[0045]

实施例	亚磷酸二异辛酯用量 (毫摩尔)	反应温度 (°C)	反应时间 (分钟)	反应产物己烷溶液颜色
14	10.9	100	10	蓝紫色透明均相溶液
15	21.9	60	30	蓝紫色透明均相溶液
16	32.8	70	20	蓝紫色透明均相溶液
17	43.7	30	480	蓝紫色透明均相溶液
18	65.6	40	240	蓝紫色透明均相溶液
19	87.5	80	60	蓝紫色透明均相溶液
20	109.3	10	360	蓝紫色透明均相溶液
21	32.8	20	720	蓝紫色透明均相溶液
22	43.7	100	5	蓝紫色透明均相溶液

[0046] 实施例 23 :

[0047] 用 10 毫升移液管准确量取 10 毫升浓度为 1.0933M 的氯化钼水溶液,加入到容积为 500 毫升的圆底烧瓶中,再加入 250 毫升含有 32.8 毫摩尔亚磷酸环癸酯的乙醇溶液,混合均匀,混合溶液为紫红色。将圆底烧瓶放入 120°C 的油浴中加热反应,反应过程中脱除乙醇和水,得到蓝紫色透明粘稠反应产物。调节油浴温度,将油浴温度调节到 40°C,向圆底烧瓶内加入 150 毫升抽余油,搅拌,蓝紫色透明粘稠反应产物逐渐分散到抽余油中,形成淡蓝紫色均相抽余油溶液。将淡蓝紫色均相抽余油溶液全部转移到 200 毫升的容量瓶中,补加抽余油稀释到刻度。定容后,将反应产物的抽余油溶液密封保存在长颈安培瓶中。经分析,反应产物的抽余油溶液中钼元素的摩尔浓度为 53.8 毫摩尔 / 升,氯元素的摩尔浓度为 159.3 毫摩尔 / 升,磷元素的摩尔浓度为 160.5 毫摩尔 / 升。

[0048] 实施例 24-38 :

[0049] 除亚磷酸二烷基酯种类,反应温度及脂烃溶剂见表 3 外,其余全同实施例 23。

[0050] 表 3

[0051]

实施例	亚磷酸二烷基酯 结构式	反应温度 (°C)	脂烃溶剂	反应产物脂烃溶液颜色
24	$H(O)P(OC_4H_9)_2$	105	环己烷	蓝紫色透明均相溶液
25	$H(O)P(OC_5H_{11})_2$	105	环己烷	蓝紫色透明均相溶液
26	$H(O)P(OC_6H_{13})_2$	110	抽余油	蓝紫色透明均相溶液
27	$H(O)P(OC_7H_{15})_2$	105	石脑油	蓝紫色透明均相溶液
28	$H(O)P(OC_8H_{17})_2$	120	己烷	蓝紫色透明均相溶液
29	$H(O)P(OC_9H_{19})_2$	125	壬烷	蓝紫色透明均相溶液
30	$H(O)P(OC_{10}H_{21})_2$	130	新戊烷	蓝紫色透明均相溶液
31	$H(O)P(OC_{12}H_{25})_2$	145	己烷	蓝紫色透明均相溶液
32	$H(O)P(OC_{14}H_{29})_2$	150	庚烷	蓝紫色透明均相溶液
33	$H(O)P(OC_7H_{14}O)$	90	环己烷	蓝紫色透明均相溶液
34	$H(O)P(OC_8H_{16}O)$	100	环己烷	蓝紫色透明均相溶液
35	$H(O)P(OC_9H_{18}O)$	105	石脑油	蓝紫色透明均相溶液
36	$H(O)P(OC_{10}H_{20}O)$	115	辛烷	蓝紫色透明均相溶液
37	$H(O)P(OC_{11}H_{22}O)$	130	抽余油	蓝紫色透明均相溶液
38	$H(O)P(OC_{12}H_{24}O)$	140	新癸烷	蓝紫色透明均相溶液

[0052] 实施例 39:

[0053] 用 20 毫升移液管准确量取 20 毫升浓度为 0.5502M 的氯化钼水溶液,加入到容积为 500 毫升的圆底烧瓶中,加入 50 毫升乙醇,混合均匀。再加入 50 毫升含有 21.9 毫摩尔亚磷酸环己酯的甲醇溶液和 50 毫升含有 21.9 毫摩尔亚磷酸二异辛酯的异丙醇溶液,混合均匀,混合溶液为紫红色。将圆底烧瓶放入 90°C 的水浴中加热反应 30 分钟,然后脱除混合醇和水,得到蓝紫色透明粘稠反应产物。调节水浴温度,将水浴温度调节到 50°C,向圆底烧瓶内加入 150 毫升抽余油,搅拌,蓝紫色透明粘稠反应产物逐渐分散到抽余油中,形成淡蓝紫色均相抽余油溶液。将淡蓝紫色均相抽余油溶液全部转移到 200 毫升的容量瓶中,补加抽

余油稀释到刻度。定容后,将反应产物的抽余油溶液密封保存在长颈安培瓶中。经分析,反应产物的抽余油溶液中钼元素的摩尔浓度为 54.1 毫摩尔 / 升,氯元素的摩尔浓度为 161.8 毫摩尔 / 升,磷元素的摩尔浓度为 214.6 毫摩尔 / 升。

[0054] 实施例 40 :

[0055] 用 10 毫升移液管准确量取 10 毫升浓度为 2.2045M 的氯化钼水溶液,加入到容积为 250 毫升的圆底烧瓶中,加入 30 毫升乙醇,混合均匀。再加入 18.2 毫升亚磷酸二异辛酯,混合均匀,混合溶液为紫红色。将圆底烧瓶放入 80℃ 的水浴中加热反应 20 分钟,然后脱除乙醇和水,得到蓝紫色透明粘稠反应产物。调节水浴温度,将水浴温度调节到 50℃,向圆底烧瓶内加入 150 毫升己烷,搅拌,蓝紫色透明粘稠反应产物逐渐分散到抽余油中,形成淡蓝紫色均相抽余油溶液。