



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694273 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201410010389. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 01. 09

C07F 9/30 (2006. 01)

C22B 3/38 (2006. 01)

(66) 本国优先权数据

201310010274. 4 2013. 01. 10 CN

(71) 申请人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市徐汇区零陵路 345 号

(72) 发明人 肖吉昌 杜若冰 王振兴 张燕辉
张婷

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 王卫彬

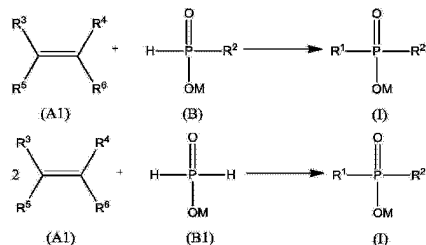
权利要求书3页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

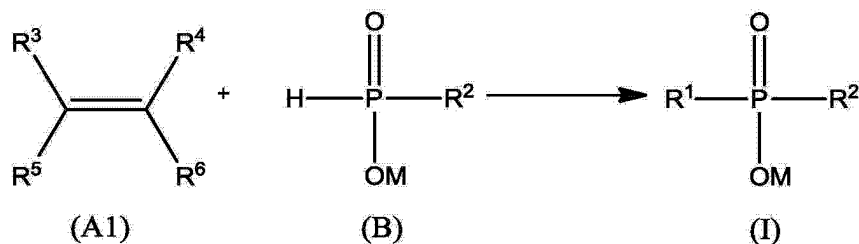
一种双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法
及用途

(57) 摘要

本发明公开了一种双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法及其用途。本发明公开的如式 I 所示的化合物的制备方法,其包含下列步骤:惰性溶剂中,密闭条件和 / 或微波条件下,在酸和引发剂的存在下,将如式 A1 所示的化合物与如式 B 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应。本发明还公开了如式 I 所示的化合物及在含金属的混合物的分离中的应用。本发明还公开了一种萃取剂组合物以及萃取方法。本发明的制备方法转化率高,反应时间缩短至 2 ~ 10 小时,同时减少了副反应的发生与副产物的生成,产物的纯度高。



1. 一种如式 I 所示的双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法,其特征在于,包含下列步骤:惰性溶剂中,密闭条件和 / 或微波条件下,在酸和引发剂的存在下,将如式 A1 所示的化合物与如式 B 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应;



R^1 为如式 A1 所示的化合物加成一个氢原子形成的对应的基团; R^1 和 R^2 相同或不同;

R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ 的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基;

或 R^3 、 R^4 , 以及与其直接相连的碳碳双键环合, 形成取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{22}$ 的环状烯烃;

或 R^5 、 R^6 , 以及与其直接相连的碳碳双键环合, 形成取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{22}$ 的环状烯烃;

R^2 为取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基;

M 为 H、碱金属离子、碱土金属离子或者铵根离子;

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中, 所述的取代是指被下列一个或多个取代基取代: $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ 的环烷基、卤素、羟基、羧基、醛基、酰基、氨基、苯基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的烯基或 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的炔基。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的卤素为氟、氯、溴或碘; 所述的醛基为 $-(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$, 其中, n 为 0、1、2、3 或 4; 所述的酰基为 $-\text{COR}^7$, 其中, R^7 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基;

所述的胺基为 $\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_b \end{array}$, 其中, R_a 和 R_b 相同或不同, 各自独立地为氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$

的环烷基或苯基; 所述的碱金属离子为钠或钾离子; 所述的碱土金属离子为镁离子或钙离子。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的如式 A1 所示的化合物为单一化合物或多个如式 A1 所示的化合物的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于,

当 R^3 为氢时, R^5 同时为氢; 或当 R^4 为氢时, R^6 同时为氢;

或 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基, 或者取代或未取代的苄基。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、3, 3-二甲基丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-乙基己基、2, 4, 4-三甲基戊基, 正庚基、正辛基、正壬基或正癸基。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, R^2 为取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基、

取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 的环烷基、取代或未取代的苯基, 或者取代或未取代的苄基。

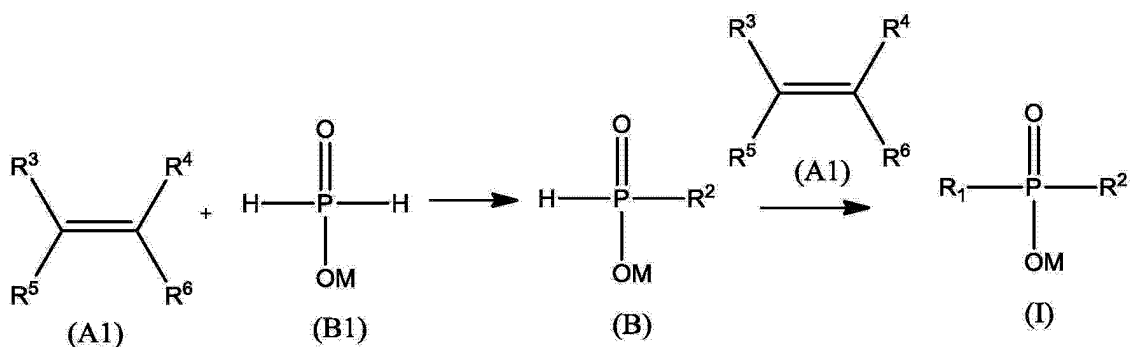
7. 如权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于, R^2 为取代或未取代的 $C_3 \sim C_{15}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{15}$ 的环烷基、取代或未取代的苯基, 或者取代或未取代的苄基。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, R^2 为取代或未取代的 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷基, 或者取代或未取代的苯基。

9. 如权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷基为 3, 3- 二甲基丁基、正戊基、2, 4, 4- 三甲基戊基、正己基、2- 乙基己基、正庚基、正辛基、正壬基或正癸基。

10. 如权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的酸为有机酸和 / 或无机酸; 所述的引发剂为有机过氧化物引发剂、无机过氧化物引发剂和偶氮类引发剂中的一种或多种; 所述的惰性溶剂为 $C_5 \sim C_{20}$ 的烷烃类溶剂、 $C_5 \sim C_{20}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的酯类溶剂、 $C_1 \sim C_{20}$ 的羧酸类溶剂、 $C_2 \sim C_{20}$ 的酸酐类溶剂、 $C_3 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种; 所述的反应的压力为 $0 \sim 1.0$ Mpa; 所述的反应的温度为 $60 \sim 200^\circ\text{C}$; 所述的反应的时间为 $1 \sim 20$ h; 所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B 所示的化合物的摩尔比值为大于或等于 1.0; 所述的酸与如式 B 所示的化合物的摩尔比值为 $0.1 \sim 3.0$; 所述的引发剂与如式 B 所示的化合物的摩尔比值为 $0.02 \sim 4.0$ 。

11. 如权利要求 1 ~ 10 任一项所述的制备方法, 其特征在于, (1) 惰性溶剂中, 密闭条件和 / 或微波条件下, 在酸和引发剂的存在下, 将如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应, 制得所述的如式 B 所示的化合物; 所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值为小于或等于 1.0; (2) 惰性溶剂中, 密封条件和 / 或微波条件下, 在酸和引发剂的存在下, 将如式 A1 所示的化合物与如式 B 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应;



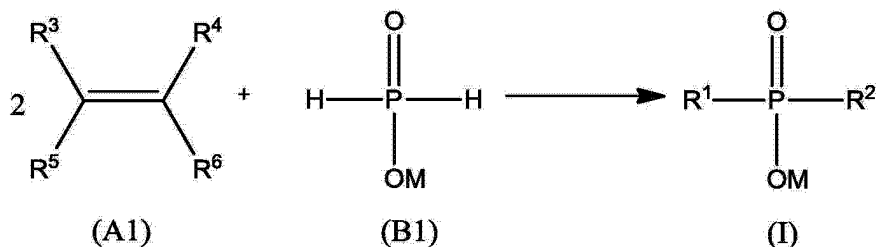
R^2 为如式 A1 所示的化合物加成一个氢原子形成的对应的基团; R^1 和 R^2 相同或不同; R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、M 的定义和步骤 (2) 中反应的方法的条件如权利要求 1 ~ 10 任一项所述。

12. 如权利要求 11 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的如式 B 所示的化合物的制备方法中, 所述的如式 A1 所示的化合物为单一化合物或多个如式 A1 所示的化合物的混合物。

13. 如权利要求 12 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的酸为有机酸和 / 或无机酸; 所述的引发剂为有机过氧化物引发剂、无机过氧化物引发剂和偶氮类引发剂中的一种或多种; 所述的惰性溶剂为 $C_5 \sim C_{20}$ 的烷烃类溶剂、 $C_5 \sim C_{20}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的酯类溶剂、 $C_1 \sim C_{20}$ 的羧酸类溶剂、 $C_2 \sim C_{20}$ 的酸酐类溶剂、 $C_3 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种; 所述的反应的压力为 $0 \sim 1.0$ Mpa; 所述的反应的温度为 $60 \sim 200^\circ\text{C}$; 所述的反应的时间为 $1 \sim 20$ h; 所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示

的化合物的摩尔比值为 0.8 ~ 1.0 ;所述的酸与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值为 0.1 ~ 3.0 ;所述的引发剂与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值为 0.02 ~ 4.0。

14. 一种如式 I 所示的双烷基次膦酸类化合物或其盐的制备方法,其包含下列步骤:惰性溶剂中,密封条件和 / 或微波条件下,在酸和引发剂的存在下,将如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应;



其中, $\text{R}^1=\text{R}^2$, R^1 和 R^2 为如式 A1 所示的化合物加成一个氢原子形成的对应的基团; R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 M 的定义如权利要求 1 ~ 10 任一项所述。

15. 如权利要求 14 所述的制备方法,其特征在于,所述的酸为有机酸和 / 或无机酸;所述的引发剂为有机过氧化物引发剂、无机过氧化物引发剂和偶氮类引发剂中的一种或多种;所述的惰性溶剂为 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ 的烷烃类溶剂、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ 的环烷烃类溶剂、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ 的酯类溶剂、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的羧酸类溶剂、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 的酸酐类溶剂、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 的醚类溶剂、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种;所述的反应的压力为 0 ~ 1.0Mpa;所述的反应的温度为 60 ~ 200°C;所述的反应的时间为 1 ~ 20h;所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值为大于或等于 2.0;所述的酸与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值为 0.1 ~ 3.0;所述的引发剂与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值为 0.02 ~ 4.0。

16. 一种如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的如式 I 所示的化合物在含金属的混合物分离中的应用,其中,所述的含金属的混合物为含有稀土离子的混合物。

17. 如权利要求 16 所述的如式 I 所示的化合物在含金属的混合物分离中的应用,其特征在于,所述的稀土离子的混合物为含有两种或两种以上的稀土离子的混合物。

18. 一种萃取剂组合物,所述的萃取剂组合物包含如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的如式 I 所示的化合物中的一个或多个和稀释剂;所述的如式 I 所示的化合物在稀释剂中的摩尔浓度为 0.2mol/L ~ 2.5mol/L。

19. 一种如权利要求 18 所述的萃取剂组合物在萃取分离含金属的混合物中的应用;所述的含金属的混合物为含有稀土离子的混合物。

20. 一种萃取方法,其特征在于包含下列步骤:将如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的如式 I 所示的化合物和 / 或如权利要求 17 所述的萃取剂组合物与含金属混合物的水相混合,形成萃取体系,震荡,即可;所述的萃取体系中水相的 pH 值为 2.5 ~ 4.5。

一种双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 稀土的分离提纯目前应用最为广泛的是溶剂萃取,而稀土萃取剂中目前应用最为广泛的是上世纪八十年代由中科院上海有机化学研究所发现并推广的萃取剂 P507 (主要成分是 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯),该萃取剂具有优良的萃取性能和很好的分离系数,能有效分离稀土元素。但也存在反萃酸度高,三废污染严重等不足,在萃取重稀土方面的分离因数也有待进一步提高。

[0003] 20 世纪下半叶,美国氰特公司(CYTEC)生产了 Cyanex272 作为镍钴分离萃取剂已经获得广泛的应用,对中重稀土元素的分离具有很好的分离因数。其合成主要用二异丁烯与 PH_3 ,加入相应引发剂在一定温度和压力下发生自由基加成反应,再用 H_2O_2 在酸性条件下将其氧化水解,得到约含 85% 的二-(2,4,4-三甲基戊基)次磷酸。该法步骤较多,原料 PH_3 有剧毒,对设备要求高,且产品中常常伴有其它副产物,影响萃取剂的萃取性能,不能直接用于实际生产中,且还需经过进一步提纯纯化。

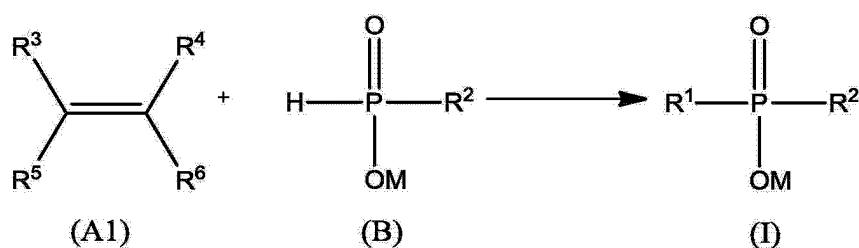
[0004] 目前该类萃取剂分子的合成主要通过自由基加成来实现。如英国 Rhodia 公司申请的专利 US2006089508A1 中所述,在高压反应釜中加入烯烃与次磷酸钠盐及相应的引发剂和溶剂,高压条件下加热至 135°C ,每天补加一次引发剂,反应 8 小时,连续反应四天,反应产物中双烷基取代物只有 75.3%,尚有只上了一个烷基的单烷基取代物 12.1%。高压反应不易控制,转化率较低,反应时间长,伴有其他副反应及副产物的生成。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服现有的双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法中转化率不高、反应时间较长、副反应多和反应条件苛刻等的缺陷而提供了一种双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法及其用途。本发明的制备方法转化率高,反应时间缩短至 2 ~ 10 小时,同时减少了副反应的发生与副产物的生成,产物的纯度高。

[0006] 本发明提供了一种如式 I 所示的双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法,其包含下列步骤:溶剂中,密封条件和/或微波条件下在酸和引发剂的存在下,将如式 A1 所示的化合物与如式 B 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应;

[0007]

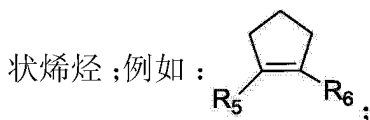


[0008] R^1 为如式 A1 所示的化合物加成一个氢原子形成的对应的基团; R^1 和 R^2 相同或不

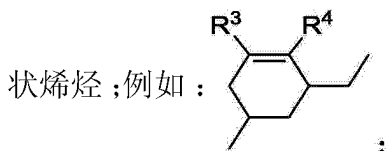
同；

[0009] R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{18}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{18}$ 的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基；

[0010] 或 R^3 、 R^4 ，以及与其直接相连的碳碳双键环合，形成取代或未取代的 $C_3 \sim C_{22}$ 的环



[0011] 或 R^5 、 R^6 ，以及与其直接相连的碳碳双键环合，形成取代或未取代的 $C_3 \sim C_{22}$ 的环



[0012] R^2 为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基；

[0013] M 为 H、碱金属离子、碱土金属离子或者铵根离子 (NH_4^+)；

[0014] R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中，所述的取代是指被下列一个或多个取代基取代： $C_1 \sim C_4$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、卤素、羟基 ($-OH$)、羧基 ($-COOH$)、醛基、酰基、氨基 ($-NH_2$)、胺基、苯基、 $C_2 \sim C_4$ 的烯基、 $C_2 \sim C_4$ 的炔基。

[0015] 所述的 $C_1 \sim C_4$ 的烷基较佳地为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基或叔丁基。

[0016] 所述的卤素较佳地为氟、氯、溴或碘。

[0017] 所述的醛基较佳地为 $-(CH_2)_nCHO$ ，其中，n 为 0、1、2、3 或 4。

[0018] 所述的酰基较佳地为 $-COR^7$ ，其中， R^7 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基。

[0019] 所述的胺基较佳地为 $\begin{matrix} R_a \\ | \\ N \\ | \\ R_b \end{matrix}$ ，其中， R_a 和 R_b 相同或不同，各自独立地为氢、 $C_1 \sim C_4$

的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基或苯基。

[0020] 其中，所述的碱金属离子较佳地为钠离子或钾离子；所述的碱土金属离子较佳地为镁离子或钙离子。

[0021] 其中，所述的如式 I 所示的双烷基次膦酸类化合物或其盐的制备方法中，所述的如式 A1 所示的化合物可为单一化合物或多个如式 A1 所示的化合物的混合物。

[0022] 较佳地，当 R^3 为氢时， R^5 同时为氢；

[0023] 或当 R^4 为氢时， R^6 同时为氢；

[0024] 更佳地， R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基，或者取代或未取代的苯基。

[0025] 所述的取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基较佳地为甲基、乙基、丙基、异丙基、3, 3-二甲基丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-乙基己基、2, 4, 4-三甲基戊基，正庚基、正辛基、正壬基或正癸基；更佳地为 3-甲基丁基、3, 3-二甲基丁基、正辛基、正癸基、2-乙基己基或 2, 4, 4-三甲基戊基。

[0026] 当 R^3 为氢时， R^5 同时为氢； R^4 和 R^6 各自独立地为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基，

或者取代或未取代的苯基。

[0027] 或当 R^4 为氢时, R^6 同时为氢; R^3 和 R^5 各自独立地为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基, 或者取代或未取代的苯基。

[0028] 或者 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的一个为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基, 或者取代或未取代的苯基, 其余三个为氢。

[0029] 其中,

[0030] 较佳地, R^2 为取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 的环烷基、取代或未取代的苯基, 或者取代或未取代的苄基。

[0031] 更佳地, R^2 为取代或未取代的 $C_3 \sim C_{15}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{15}$ 的环烷基、取代或未取代的苯基, 或者取代或未取代的苄基。

[0032] 最佳地, R^2 为取代或未取代的 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷基, 或者取代或未取代的苯基。

[0033] 所述的 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷基较佳地为 3, 3-二甲基丁基、正戊基、2, 4, 4-三甲基戊基、正己基、2-乙基己基、正庚基、正辛基、正壬基或正癸基; 更佳地为 3-甲基丁基、3, 3-二甲基丁基、2, 4, 4-三甲基戊基、2-乙基己基、正辛基或正癸基。

[0034] 如式 I 所示的化合物的制备方法中, 所述的密闭条件中的压力是由反应体系在密闭条件下自身产生的, 所述的压力一般为 $0 \sim 1.0\text{Mpa}$, 较佳地为 $0 \sim 0.5\text{Mpa}$ 。

[0035] 所述的微波的功率以能达到指定反应温度即可。所述的微波条件较佳地为微波加热使程序升温至指定温度后, 维持恒温状态直至反应完毕。所述的微波加热使程序升温时间以能达到指定的反应温度即可, 较佳地为 $10 \sim 30\text{min}$, 更佳地为 15min 。

[0036] 所述的酸可为本领域常规的酸, 较佳地为有机酸和 / 或无机酸。所述的有机酸较佳地为甲酸、乙酸和丙酸中的一种或多种。所述的无机酸较佳地为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种。所述的盐酸、硫酸或磷酸为本领域常规使用的盐酸、硫酸或磷酸。

[0037] 所述的引发剂可为本领域常规的引发剂, 较佳地为有机过氧化物引发剂、无机过氧化物引发剂和偶氮类引发剂中的一种或多种。所述的有机过氧化物引发剂较佳地为过氧化二叔丁基醚、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化氢和过氧乙酸中的一种或多种; 更佳地为过氧化二叔丁基醚、过氧化苯甲酰和过氧化氢中的一种或多种。所述的无机过氧化物引发剂较佳地为过二硫酸铵和 / 或过二硫酸钾。所述的偶氮类引发剂较佳地为偶氮二异丁腈。所述的引发剂可在反应开始前一次性添加或在反应期间补加。

[0038] 所述的溶剂可为本领域常规的溶剂, 较佳地为 $C_5 \sim C_{20}$ 的烷烃类溶剂、 $C_5 \sim C_{20}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的酯类溶剂、 $C_1 \sim C_{20}$ 的羧酸类溶剂、 $C_2 \sim C_{20}$ 的酸酐类溶剂、 $C_3 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种; 更佳地为 $C_8 \sim C_{12}$ 的烷烃类溶剂、 $C_6 \sim C_{14}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_6 \sim C_{14}$ 的酯类溶剂、 $C_2 \sim C_5$ 的羧酸类溶剂、 $C_4 \sim C_{10}$ 的酸酐类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_2 \sim C_{14}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种。所述的 $C_4 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂较佳地为乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二丁醚和二乙二醇单甲醚中的一种或多种。所述的酰胺类溶剂较佳地为 N, N-二甲基甲酰胺和 / 或 N, N-二甲基乙酰胺。

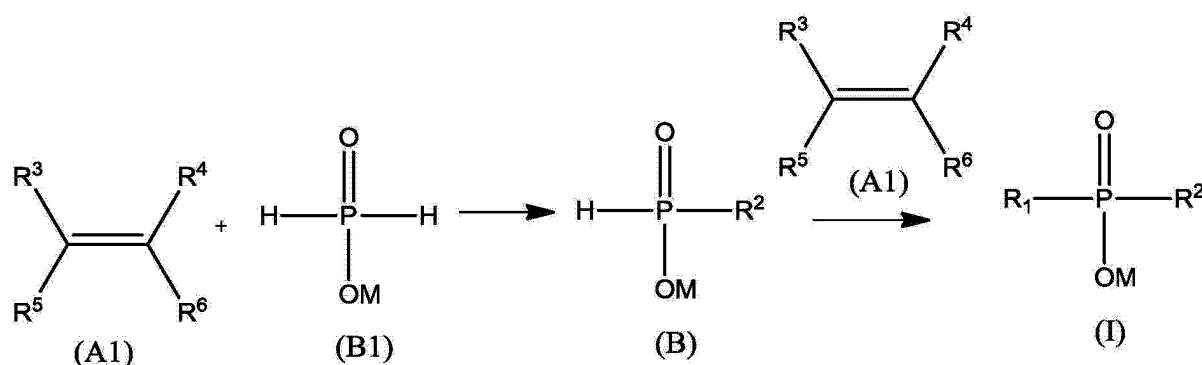
[0039] 所述的反应的温度可为本领域此类反应的常规温度, 较佳地为 $60 \sim 200^\circ\text{C}$, 更佳地为 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。所述的反应的时间可为本领域此类反应常规的时间, 较佳地为 $1 \sim 20\text{h}$, 更佳地为 $2 \sim 8\text{h}$ 。所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B 所示的化合物的摩尔比值较佳地

为大于或等于 1.0, 更佳地为 1.0 ~ 1.3。所述的酸与如式 B 所示的化合物的摩尔比值较佳地为 0.1 ~ 3.0, 更佳地为 0.3 ~ 2.0。所述的引发剂与如式 B 所示的化合物的摩尔比值较佳地为 0.02 ~ 4.0, 更佳地为 0.1 ~ 1.0。

[0040] 所述的应结束后, 较佳地还包括后处理步骤。所述的后处理步骤的方法和条件可为本领域后处理步骤常规的方法和条件, 较佳地包含下列步骤: 将反应液水洗、碱洗、酸化, 有机溶剂萃取、得有机层后、干燥、除去溶剂, 即得如式 I 所示的化合物; 更佳地为水洗一次或多次、饱和食盐水洗、碱溶液洗、酸化、乙醚萃取水相, 得有机层; 将有机层水洗至中性、干燥、减压脱去溶剂, 即可。所述的碱溶液较佳地为质量分数为 8% ~ 20% (wt) NaOH 水溶液; 所述的酸较佳地为质量分数为 10% ~ 30% 的硫酸或质量分数为 10% ~ 37% 盐酸。

[0041] 所述的如式 I 所示的双烷基次膦酸类化合物或其盐的制备方法, 其还可包含下列步骤: (1) 溶剂中, 密封条件和 / 或微波条件下, 在酸和引发剂的存在下, 将如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应, 制得所述的如式 B 所示的化合物; 其中, 所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值小于或等于 1.0; (2) 溶剂中, 密封条件和 / 或微波条件下, 在酸和引发剂的存在下, 将如式 A1 所示的化合物与如式 B 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应;

[0042]



[0043] 其中, R^2 为如式 A1 所示的化合物加成一个氢原子形成的对应的基团; R^1 和 R^2 相同或不同; R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 M 的定义均如上所述, 步骤 (2) 中反应的方法的条件均同前所述。

[0044] 所述的如式 I 所示的双烷基次膦酸类化合物或其盐的制备方法中, 所述的如式 A1 所示的化合物为单一化合物或多个如式 A1 所示的化合物的混合物。

[0045] 步骤 (1) 中, 所述的密闭条件中的压力是由反应体系在密闭条件下自身产生的, 所述的压力一般为 0 ~ 1.0 Mpa, 较佳地为 0 ~ 0.5 Mpa。

[0046] 所述的微波的功率以能达到指定反应温度即可。所述的微波条件较佳地为微波加热使程序升温至指定温度后, 维持恒温状态直至反应完毕。所述的微波加热使程序升温时间以能达到指定的反应温度即可, 较佳地为 10 ~ 30 min, 更佳地为 15 min。

[0047] 所述的酸可为本领域常规的酸, 较佳地为有机酸和 / 或无机酸。所述的有机酸较佳地为甲酸、乙酸和丙酸中的一种或多种。所述的无机酸较佳地为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种。

[0048] 所述的引发剂可为本领域常规的引发剂, 较佳地为有机过氧化物引发剂、无机过氧化物引发剂和偶氮类引发剂中的一种或多种。所述的有机过氧化物引发剂较佳地为过氧化二叔丁基醚、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化氢和过氧乙酸中

的一种或多种；更佳地为过氧化二叔丁基醚、过氧化苯甲酰和过氧化氢中的一种或多种。所述的无机过氧化物引发剂较佳地为过二硫酸铵和 / 或过二硫酸钾。所述的偶氮类引发剂较佳地为偶氮二异丁腈。所述的引发剂可在反应开始前一次性添加或在反应期间补加。

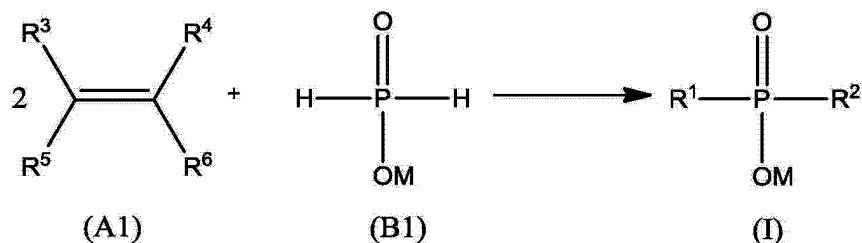
[0049] 所述的情性溶剂可为本领域常规的情性溶剂，较佳地为 $C_5 \sim C_{20}$ 的烷烃类溶剂、 $C_5 \sim C_{20}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的酯类溶剂、 $C_1 \sim C_{20}$ 的羧酸类溶剂、 $C_2 \sim C_{20}$ 的酸酐类溶剂、 $C_3 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种；更佳地为 $C_8 \sim C_{12}$ 的烷烃类溶剂、 $C_6 \sim C_{14}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_6 \sim C_{14}$ 的酯类溶剂、 $C_2 \sim C_5$ 的羧酸类溶剂、 $C_4 \sim C_{10}$ 的酸酐类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_2 \sim C_{14}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种。所述的 $C_4 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂较佳地为乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二丁醚和二乙二醇单甲醚中的一种或多种。所述的酰胺类溶剂较佳地为 N, N-二甲基甲酰胺和 / 或 N, N-二甲基乙酰胺。

[0050] 所述的反应的温度可为本领域此类反应常规的温度，较佳地为 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ ，更佳地为 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。所述的反应的时间较佳地为 $1 \sim 20\text{h}$ ，更佳地为 $2 \sim 8\text{h}$ 。

[0051] 所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值较佳地为 $0.8 \sim 1.0$ 。所述的酸与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值较佳地为 $0.1 \sim 3.0$ ，更佳地为 $0.3 \sim 2.0$ 。所述的引发剂与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值较佳地为 $0.02 \sim 4.0$ ，更佳地为 $0.1 \sim 1.0$ 。

[0052] 所述的如式 I 所示的双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法，其还可包含下列步骤：情性溶剂中，密封条件和 / 或微波条件下，在酸和引发剂的存在下，将如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物进行如下所示的自由基加成反应；

[0053]



[0054] 其中， $R^1=R^2$ ， R^1 和 R^2 为如式 A1 所示的化合物加成一个氢原子形成的对应的基团； R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 M 的定义均如上所述。

[0055] 所述的如式 I 所示的双烷基次磷酸类化合物或其盐的制备方法中，所述的如式 B1 所示的化合物，还可以含有结晶水的形式和 / 或水溶液的形式存在。

[0056] 本发明中，所述的密闭条件中的压力是由反应体系在密闭条件下自身产生的，所述的压力一般为 $0 \sim 1.0\text{Mpa}$ ，较佳地为 $0 \sim 0.5\text{Mpa}$ 。

[0057] 所述的微波的功率以能达到指定反应温度即可。所述的微波条件较佳地为微波加热使程序升温至指定温度后，维持恒温状态直至反应完毕。所述的微波加热使程序升温时间以能达到指定的反应温度即可，较佳地为 $10 \sim 30\text{min}$ ，更佳地为 15min 。

[0058] 所述的酸可为本领域常规的酸，较佳地为有机酸和 / 或无机酸。所述的有机酸较佳地为甲酸、乙酸和丙酸中的一种或多种。所述的无机酸较佳地为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种。

[0059] 所述的引发剂可为本领域常规的引发剂，较佳地为有机过氧化物引发剂、无机过

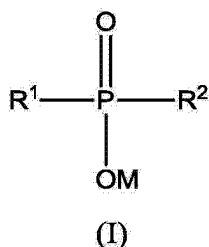
氧化物引发剂和偶氮类引发剂中的一种或多种。所述的有机过氧化物引发剂较佳地为过氧化二叔丁基醚、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化氢和过氧乙酸中的一种或多种；更佳地为过氧化二叔丁基醚、过氧化苯甲酰和过氧化氢中的一种或多种。所述的无机过氧化物引发剂较佳地为过二硫酸铵和/或过二硫酸钾。所述的偶氮类引发剂较佳地为偶氮二异丁腈。所述的引发剂可在反应开始前一次性添加或在反应期间补加。

[0060] 所述的情性溶剂可为本领域常规的情性溶剂，较佳地为 $C_5 \sim C_{20}$ 的烷烃类溶剂、 $C_5 \sim C_{20}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的酯类溶剂、 $C_1 \sim C_{20}$ 的羧酸类溶剂、 $C_2 \sim C_{20}$ 的酸酐类溶剂、 $C_3 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种；更佳地为 $C_8 \sim C_{12}$ 的烷烃类溶剂、 $C_6 \sim C_{14}$ 的环烷烃类溶剂、 $C_6 \sim C_{14}$ 的酯类溶剂、 $C_2 \sim C_5$ 的羧酸类溶剂、 $C_4 \sim C_{10}$ 的酸酐类溶剂、 $C_4 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂、 $C_2 \sim C_{14}$ 的醇类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种。所述的 $C_4 \sim C_{20}$ 的醚类溶剂较佳地为乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二丁醚和二乙二醇单甲醚中的一种或多种。所述的酰胺类溶剂较佳地为 N, N-二甲基甲酰胺和/或 N, N-二甲基乙酰胺。

[0061] 所述的反应的温度可为本领域此类反应常规的温度，较佳地为 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ ，更佳地为 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。所述的反应的时间可为本领域此类反应常规的时间，较佳地为 $1 \sim 20\text{h}$ ，更佳地为 $2 \sim 10\text{h}$ 。所述的如式 A1 所示的化合物与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值较佳地为大于或等于 2.0，更佳地为 $2.1 \sim 4.0$ 。所述的酸与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值较佳地为 $0.1 \sim 3.0$ ，更佳地为 $0.3 \sim 2.0$ 。所述的引发剂与如式 B1 所示的化合物的摩尔比值较佳地为 $0.02 \sim 4.0$ ，更佳地为 $0.1 \sim 1.0$ 。

[0062] 本发明还提供了一种如式 I 所示的化合物，

[0063]



[0064] 其中， R^1 和 R^2 为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 的环烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基； R^1 和 R^2 相同或不同；

[0065] M 为 H、碱金属离子、碱土金属离子或者铵根离子 (NH_4^+)；

[0066] R^1 和 R^2 中，所述的取代是指被下列一个或多个取代基取代： $C_1 \sim C_4$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、卤素、羟基 ($-\text{OH}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)、醛基、酰基、氨基 ($-\text{NH}_2$)、胺基、苯基、 $C_2 \sim C_4$ 的烯基、 $C_2 \sim C_4$ 的炔基。

[0067] 所述的 $C_1 \sim C_4$ 的烷基较佳地为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基或叔丁基。

[0068] 所述的卤素较佳地为氟、氯、溴或碘。

[0069] 所述的醛基较佳地为 $-(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$ ，其中，n 为 0、1、2、3 或 4。

[0070] 所述的酰基较佳地为 $-\text{COR}^7$ ，其中， R^7 为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基。

[0071] 所述的胺基较佳地为 $\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_b \end{array}$ ，其中， R_a 和 R_b 相同或不同，各自独立地为氢、 $C_1 \sim C_4$

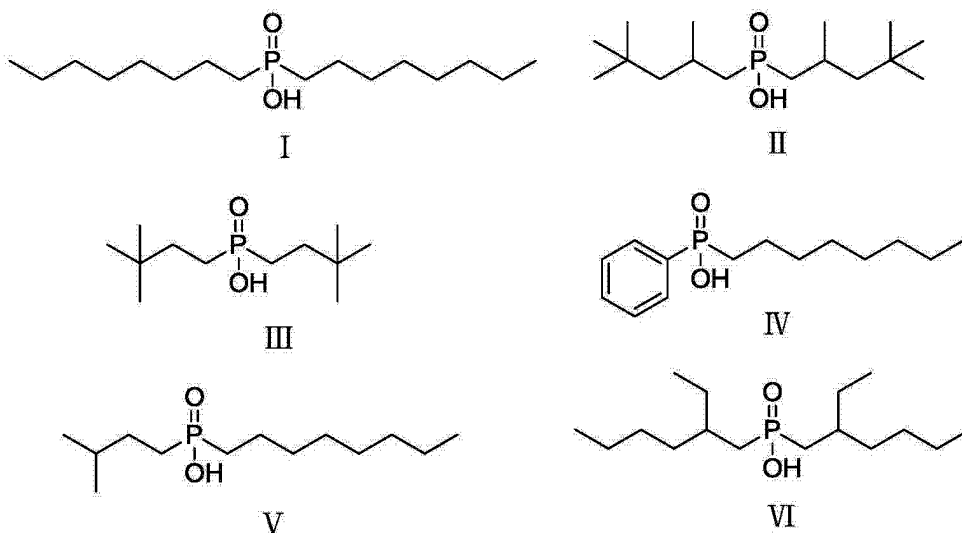
的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基或苯基。

[0072] 所述的碱金属离子较佳地为钠离子或钾离子；所述的碱土金属离子较佳地为镁离子或钙离子。

[0073] 如式 I 所示的化合物中， R^1 和 R^2 较佳地为取代或未取代的 C_6 的支链烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 的环烷基、取代或未取代的苯基； R^1 和 R^2 相同或不同。

[0074] 所述的如式 I 所示的化合物，最佳地，其为如下任一化合物：

[0075]



[0076] 本发明还提供了一种如前所述的如式 I 所示的化合物在含金属的混合物的分离中的应用，其中，所述的含金属的混合物为含有稀土离子的混合物。

[0077] 其中，所述的稀土离子的混合物较佳地为含有两种或两种以上的稀土离子的混合物。所述的稀土离子较佳地为本领域常规的稀土离子，所述的稀土离子较佳地为 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 和 Y^{3+} 中的一种或多种。

[0078] 本发明还提供了一种含有如前所述的如式 I 所示的化合物的萃取剂组合物；其中，所述的萃取剂组合物包含如式 I 所示的化合物中的一个或多个和稀释剂；所述的如式 I 所示的化合物在稀释剂中的摩尔浓度为 $0.2\text{mol/L} \sim 2.5\text{mol/L}$ ，所述的摩尔浓度是指如式 I 所示的化合物的物质的量占含有如式 I 所示的化合物的稀释剂的体积的比。

[0079] 其中，所述的如式 I 所示的化合物在稀释剂中的摩尔浓度较佳地为 $0.2\text{mol/L} \sim 1.5\text{mol/L}$ ，更佳地为 $0.8\text{mol/L} \sim 1.5\text{mol/L}$ 。所述的稀释剂可为本领域常规使用的稀释剂，较佳地为磺化煤油、煤油、航空煤油、正庚烷、正十二烷、己烷、辛烷、苯、甲苯和燃料油中的一种或多种。

[0080] 本发明还提供了一种所述的萃取剂组合物在萃取分离含金属的混合物中的应用；其中，所述的含金属的混合物为含有稀土离子的混合物。

[0081] 其中，所述的稀土离子的混合物较佳地为含有两种或两种以上的稀土离子的混合物。所述的稀土离子较佳地为本领域常规的稀土离子，所述的稀土离子较佳地为 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 和 Y^{3+} 中的一种或多种。

[0082] 本发明还提供了一种萃取方法，其包括以下步骤：稀释剂中，将如前所述的如式 I 所示的化合物和 / 或萃取剂组合物与含金属混合物的水相混合，形成萃取体系，振荡平衡，

即可；所述的含金属混合物的水相的 pH 值为 2.5 ~ 4.5。

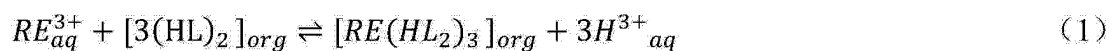
[0083] 其中，所述的含金属混合物的水相的 pH 值较佳地为 2.5 ~ 3.5，更佳地为 2.8 ~ 3.5。所述的如式 I 所示的化合物或者所述的萃取剂组合物在稀释剂中的摩尔浓度较佳地为 0.2mol/L ~ 2.5mol/L，更佳地为 0.2mol/L ~ 1.5mol/L，最佳地为 0.8mol/L ~ 1.5mol/L，其中，所述的摩尔浓度是指如式 I 所示的化合物的物质的量占含有如式 I 所示的化合物的稀释剂的体积的比，或者萃取剂组合物的物质的量占含有萃取剂组合物的稀释剂的体积的比。所述的稀释剂可为本领域常规的稀释剂，较佳地为磺化煤油、航空油、煤油、苯、甲苯、庚烷和正十二烷中的一种或多种。含金属混合物的水相的制备方法可按照本领域常规的方法制备得到，本发明中，所述的含金属混合物的水相的制备方法，较佳地包含下列步骤：将金属氧化物与酸进行反应，即可。所述的金属氧化物是指金属元素和氧元素结合形成的化合物。所述的反应的方法和条件为本领域常规的方法和条件。所述的含金属混合物的水相中，较佳地，还包含盐析剂。所述的盐析剂可为本领域萃取体系中常规的盐析剂，较佳地为氯化钠和 / 或高氯酸钠。所述的盐析剂的用量可为本领域常规的用量，较佳地，所述的盐析剂在水相中的摩尔浓度为 0.1mol/L ~ 4mol/L，所述的摩尔浓度是指盐析剂的物质的量占盐析剂水溶液体积的比。

[0084] 所述的萃取体系中的有机相与水相的相比为较佳地为 10:1 ~ 1:10，更佳地为 5:1 ~ 1:5，其中，所述的相比是指有机相与水相的体积比。所述的含金属混合物的水相中金属离子的摩尔浓度可为本领域常规的浓度，较佳地为 0.01mol/L ~ 3.5mol/L，其中，所述的摩尔浓度是指金属离子的物质的量占含金属离子的水相的体积的比。所述的振荡平衡的时间可为本领域常规的时间，较佳地为 5min ~ 30min。

[0085] 在所述的振荡平衡结束后，将上述萃取体系静置分相，取水相或有机相进行反萃取分析稀土离子浓度，即可。

[0086] 本发明中，所述的萃取剂在极性溶剂中以二聚体的形式存在。式 1 表示萃取过程。在萃取过程中，水相的金属离子进入有机相中，与萃取剂或者萃取剂组合物中的 H^+ 进行交换， H^+ 进入水相。当其他影响因素固定时，根据平衡移动原理可知， H^+ 进入水相后，会抑制平衡向右移动，被萃取的金属的量会相对减小。与此同时，水相中的分配比 D 及分离系数 β 也受到影响。可见，在萃取过程中 H^+ 浓度会限制和影响萃取过程的发生，因此 pH 值在萃取过程中是非常重要的影响因素。式 2 中的 K_{ex} 代表平衡常数即萃合常数，其值为：进入有机相中的金属离子浓度与平衡时水相 H^+ 浓度 3 次方的乘积，与水相金属离子浓度 3 次方与自由有机相 3 次方乘积的比。其中，RE 代表稀土离子，aq 代表水相，org 代表有机相，HL 代表萃取剂或者萃取剂组合物，因本发明中的萃取剂或者萃取剂组合物在极性溶剂中是二聚形式存在，故写为 $(HL)_2$ 。式 3 中 D 为分配比，其值为有机相配位的金属离子与萃余水相中金属离子的比值，萃余水相为萃取平衡后的水相。式 4 中 β 为分离系数，其值为两种金属的平衡常数的比值。

[0087]



[0088]

$$K_{ex} = \frac{[RE(HL_2)_3]_{org}[H_{aq}^{3+}]^3}{[RE_{aq}^{3+}]^3[(HL)_2]_{org}} \quad (2)$$

[0089]

$$D = \frac{[RE(HL_2)_3]_{org}}{[RE^{3+}]_{aq}^3} \quad (3)$$

[0090] $\beta = K_{ex2}/K_{ex1}$ (4)

[0091] 在不违背本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0092] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0093] 本发明中,密封条件是指反应体系内部与反应体系外部只有能量交换,没有物质交换。

[0094] 本发明的积极进步效果在于:

[0095] 本发明的制备方法中反应条件简单,大大缩短了反应的时间,加速了反应速率,操作简单,安全可靠,一步合成目标化合物,避免了由于反应时间过长导致的其它副反应,使得产物纯度更高,降低了副产物产生的可能性。同时,本发明的制备方法中后处理操作步骤简便,最终产品纯度高,产品收率高。

附图说明

[0096] 图 1 为实施例 13 萃取体系的四分组效应图。

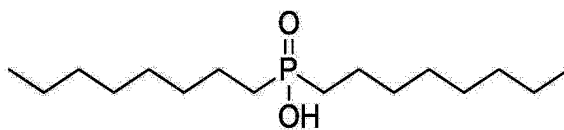
具体实施方式

[0097] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0098] 下述实施例中的浓盐酸是指质量分数为 37 ~ 38% 的浓盐酸,所述的百分比是指氯化氢的质量占盐酸试剂总质量的百分比。

[0099] 实施例 1 二(正辛基)次膦酸的合成:

[0100]



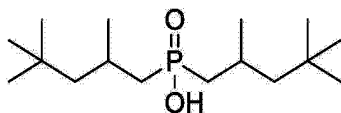
[0101] 将一水合次磷酸钠 10.6g (0.1mol),冰醋酸 15mL (0.26mol),N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 80mL,1-辛烯 22.4g (0.2mol),偶氮二异丁腈 3.3g (0.02mol),130℃反应 1h。补加引发剂偶氮二异丁腈 3.3g (0.02mol)后,130℃继续反应 1h。反应结束后,冷却,将反应液水洗 2 次,饱和食盐水洗 1 次,加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤,加入 20% (wt) 硫酸溶液酸化,用乙醚萃取 2 次,合并有机相,用水洗涤后,无水硫酸钠干燥,抽滤,减压除去溶剂,得产物 23.4g,收率 80.7%。

[0102] ^{31}P NMR:二(正辛基)次膦酸: δ :59.7ppm,98.3% (纯度,按峰值计)

[0103] 中和当量:90.1% (0.1619g 样品消耗 6.8525mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)。中和当量测定方法:称取适量的萃取剂化合物,溶于 75% 的乙醇溶液,滴加已知浓度的氢氧化钠溶液至滴定终点。

[0104] 实施例 2 二 (2, 4, 4-三甲基戊基) 次膦酸的合成

[0105]



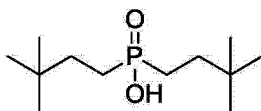
[0106] 将一水合次磷酸钠 10.6g(0.1mol),冰醋酸 10mL(0.175mol),2,4,4-三甲基-1-戊烯 30g(0.27mol),过氧化苯甲酰 4.8g(0.02mol),DMF80mL,依次加入微波合成反应釜中,微波条件下加热至 135℃,反应 2h。补加引发剂过氧化苯甲酰 4.8g(0.02mol)后,继续 135℃反应 2h,再重复以上过程 3 次(整个反应过程加入引发剂 0.1mol)。反应结束后,冷却,将反应液水洗 2 次,饱和食盐水洗 1 次,加入 8% (wt)NaOH 溶液洗涤,加入 20% (wt)盐酸溶液酸化,用乙醚萃取 2 次,合并有机相,用水洗涤后,无水硫酸钠干燥,抽滤,减压脱溶剂,得产物 25.1g,收率 86.5%。

[0107] ^{31}P NMR :二 (2, 4, 4-三甲基戊基) 次膦酸 : δ :61.3ppm,98.4% (纯度,按峰值计)

[0108] 中和当量 :87.5% (0.1575g 样品消耗 6.4731mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)。

[0109] 实施例 3 二 (3, 3-二甲基丁基) 次膦酸的合成

[0110]



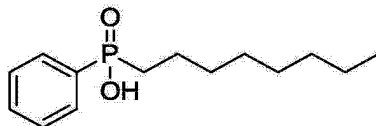
[0111] 将一水合次磷酸钠 10.6g(0.1mol),冰醋酸 5mL (0.089mol),75mL 乙二醇单甲醚,3,3-二甲基-1-丁烯 16.8g (0.2mol),过氧化苯甲酸叔丁酯 4mL (0.021mol),依次加入到微波合成反应釜中,微波条件下加热至 90℃反应 1h。补加引发剂过氧化苯甲酸叔丁酯 4mL 后,继续 90℃反应 1h。水洗 2 次,饱和食盐水洗 1 次,加入 8%(wt)NaOH 溶液洗涤,加入 20% (wt) 硫酸溶液酸化,用乙醚萃取 2 次,合并有机相,用水洗涤后,无水硫酸钠干燥,抽滤,减压脱溶剂,得产物 17.5g,收率 74.8%。

[0112] ^{31}P NMR :二 (3, 3-二甲基丁基) 次膦酸 : δ :61.7ppm,95.6% (纯度,按峰值计)

[0113] 中和当量 :89.14% (0.1086g 样品消耗 5.6332mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)

[0114] 实施例 4 苯基-辛基-次膦酸的合成

[0115]



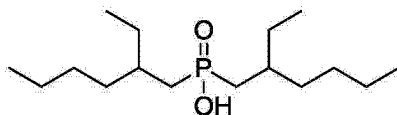
[0116] 将苯基次膦酸 14.2g (0.1mol),环己烷 80mL,甲酸 5mL (0.13mol),1-辛烯 11.5g (0.102mol),过氧化二叔丁基醚 4mL (0.022mol),依次加入到微波合成反应釜中,微波条件下加热至 110℃反应 1h。补加引发剂过氧化二叔丁基醚 4mL 后,继续 110℃反应 1h。反应结束后,冷却,将反应液水洗 2 次,饱和食盐水洗 1 次,加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤,加入 20%(wt) 硫酸溶液酸化,用乙醚萃取 2 次,合并有机相,用水洗涤后,无水硫酸钠干燥,抽滤,减压脱溶剂,得产物 18.4g,收率 72.4%。

[0117] ^{31}P NMR :苯基-辛基-次膦酸 : δ :50.01ppm,95.3% (纯度,按峰值计)

[0118] 中和当量 :92.3% (0.1854g 样品消耗 9.1795mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)

[0119] 实施例 5 二 (2-乙基己基) 次膦酸的合成 (简称 P227)

[0120]



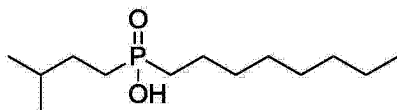
[0121] 将一水合次磷酸钠 10.6g (0.1mol), 浓盐酸 10mL (0.12mol), 二氧六环 70mL, 2-乙基-1-己烯 22.4g (0.2mol), 过氧化苯甲酰 4.8g (0.2mol), 依次加入到微波合成反应釜中, 微波条件下加热至 105°C 反应 1h。补加引发剂过氧化苯甲酰 4.7g 后, 继续 105°C 反应 1h。反应结束后, 冷却, 将反应液水洗 2 次, 饱和食盐水洗 1 次, 加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤, 加入 20% (wt) 硫酸溶液酸化, 用乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤后, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 减压脱溶剂, 得产物 21.7g, 收率 74.8%。

[0122] ^{31}P NMR : 二 (2-乙基己基) - 次膦酸 : δ : 61.0ppm, 93.5% (纯度, 按峰值计)。

[0123] 中和当量 : 88.6% (0.1517g 样品消耗 6.3134mL NaOH (0.07344mol/L) 溶液计)

[0124] 实施例 6 正辛基-3-甲基丁基-次膦酸的合成

[0125]



[0126] 将一水合次磷酸钠 10.6g (0.1mol), 冰醋酸 5mL (0.089mol), 环己烷 70mL, 1-辛烯 11.2g (0.1mol), 过氧化苯甲酰 4.9g (0.2mol), 密闭条件至 85°C 反应 1h。补加引发剂过氧化苯甲酰 4.6g 后, 85°C 继续反应 1h。反应结束后, 冷却, 将反应液用乙醚稀释, 水洗 2 次, 饱和食盐水洗 1 次, 加入 8% (wt) NaOH 水溶液洗涤, 弃去有机相, 再加入乙醚洗涤水相, 弃去有机相。加入 20% (wt) 硫酸溶液酸化, 用乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤后, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 减压脱溶剂, 得产物 12.6g, 收率 70.8%。

[0127] ^{31}P NMR : 单 (正辛基) 次膦酸 : δ : 37.2ppm, 95.5% (纯度, 按峰值计)。

[0128] 将得到的单 (正辛基) 次膦酸 17.8g、3-甲基-1-丁烯 7.0g (0.1mol)、过氧化二叔丁基醚 4mL (0.022mol) 溶于 50mL DMF 中, 依次加入到微波合成反应釜中, 微波加热至 135°C 反应 1h。补加引发剂过氧化二叔丁基醚 4mL 后, 135°C 继续反应 1h。反应结束后, 冷却, 将反应液水洗 2 次, 饱和食盐水洗 1 次, 加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤, 加入 20% (wt) 硫酸溶液酸化, 用乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤后, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 减压脱溶剂, 得产物 16.7g, 收率 67.3%。

[0129] ^{31}P NMR : 正辛基-3-甲基丁基-次膦酸 : δ : 63.4ppm, 93.6% (纯度, 按峰值计)。

[0130] 中和当量 : 87.3% (0.1084g 样品消耗 5.1930mL NaOH (0.07344mol/L) 溶液计)。

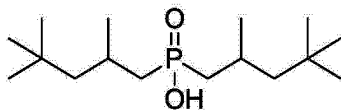
[0131] 实施例 7 二癸基次膦酸的合成 (混合癸烯)

[0132] 将一水合次磷酸钠 10.6g (0.1mol), 浓盐酸 10mL (0.12mol), 二氧六环 70mL, 癸烯 28.0g (0.2mol), 过氧化苯甲酰 4.9g (0.2mol), 依次加入到微波合成反应釜中, 微波条件下加热至 150°C 反应 1h。补加引发剂过氧化苯甲酰 4.7g 后, 继续 150°C 反应 1h。反应结束后, 冷却, 将反应液水洗 2 次, 饱和食盐水洗 1 次, 加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤, 加入 20% (wt) 硫酸溶液酸化, 用乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤后, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 减压脱溶剂, 得产物 26.8g, 收率 77.4%。

[0133] 中和当量 :98.3% (0.1811g 样品消耗 7.2483mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)

[0134] 实施例 8 二 (2,4,4-三甲基戊基) 次膦酸的合成

[0135]



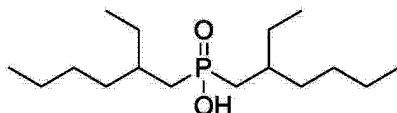
[0136] 将一水合次磷酸钠 106g (1.0mol), 冰醋酸 50mL (0.87mol), 2,4,4-三甲基-1-戊烯 350g (3.125mol), 过氧化二叔丁基 116g (1.0mol), 二氧六环 500mL, 依次加入微波合成反应釜中, 微波条件下加热至 120℃, 反应 4h。补加引发剂过氧化二叔丁基 116g (1.0mol) 后, 继续 120℃ 反应 4h。反应结束后, 冷却, 将反应液水洗 2 次, 饱和食盐水洗 1 次, 加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤, 加入 20% (wt) 盐酸溶液酸化, 用乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 用水洗涤后, 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压脱溶剂, 得产物 245g, 收率 84.4%。

[0137] ^{31}P NMR :二 (2,4,4-三甲基戊基) 次膦酸 : δ :61.3ppm, 98.0% (纯度, 按峰值计)

[0138] 中和当量 :95.9% (0.1428g 样品消耗 6.4231mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)。

[0139] 实施例 9 二 (2-乙基己基) 次膦酸的合成

[0140]



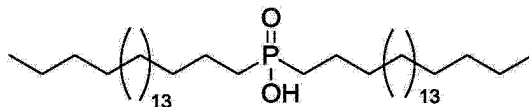
[0141] 将一水合次磷酸钠 212g (2mol), 丙酸 250mL (3.37mol), DMF700mL, 正辛烷 500mL, 2-乙基-1-己烯 560g (2.5mol), 过氧化苯甲酰 484g (2mol), 依次加入到微波合成反应釜中, 微波条件下加热至 130℃ 反应 2.5h。补加引发剂过氧化苯甲酰 242g 后, 继续 130℃ 反应 2.5h。反应结束后, 冷却, 将反应液水洗 2 次, 饱和食盐水洗 1 次, 加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤, 加入 20% (wt) 硫酸溶液酸化, 用乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤后, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 减压脱溶剂, 得产物 524g, 收率 90.3%。

[0142] ^{31}P NMR :二 (2-乙基己基) 次膦酸 : δ :61.0ppm, 94.2% (纯度, 按峰值计)。

[0143] 中和当量 :91.8% (0.1492g 样品消耗 6.4212mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)

[0144] 实施例 10 二 (正二十烷基) 次膦酸的合成

[0145]



[0146] 将一水合次磷酸钠 10.6g (0.1mol), 丙酸 21.5mL (0.30mol), 乙二醇二丁醚 80mL, 1-二十碳烯 62.1.4g (0.22mol), 叔丁基过氧化氢 18g (0.2mol), 200℃ 反应 0.5h。补加引发剂叔丁基过氧化氢 18g (0.2mol) 后, 200℃ 继续反应 0.5h。反应结束后, 冷却, 将反应液水洗 2 次, 饱和食盐水洗 1 次, 加入 8% (wt) NaOH 溶液洗涤, 加入 20% (wt) 乙酸溶液酸化, 用乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 用水洗涤后, 无水硫酸钠干燥, 抽滤, 减压除去溶剂, 得产物 49.0g, 收率 78.2%。

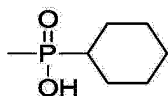
[0147] ^{31}P NMR :二 (正二十烷基) 次膦酸 : δ :59.4ppm, 96.7% (纯度, 按峰值计)

[0148] 中和当量 :90.0% (0.1504g 样品消耗 2.941mLNaOH(0.07344mol/L) 溶液计)。中

和当量测定方法：称取适量的萃取剂化合物，溶于 75% 的乙醇溶液，滴加已知浓度的氢氧化钠溶液至滴定终点。

[0149] 实施例 11 甲基 - 环己基 - 次膦酸的合成

[0150]



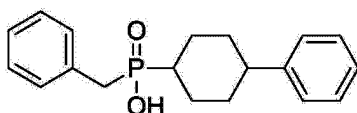
[0151] 将甲基次膦酸 8.0g (0.1mol)，正己烷 70mL，环己烯 10.7g (0.13mol)，甲酸 0.46g (0.01mol) 依次加入到微波合成反应釜中，一次性加入过二硫酸钾 0.54g (0.002mol)，微波条件下加热至 60℃ 反应 20h。反应结束后，冷却，将反应液水洗 2 次，饱和食盐水洗 1 次，加入 20% (wt) NaOH 溶液洗涤，用乙醚萃取 2 次，合并有机相，用水洗涤后，无水硫酸钠干燥，抽滤，减压脱溶剂，得产物 13.3g，收率 82.1%。

[0152] ^{31}P NMR：甲基 - 环己基 - 次膦酸： δ :58.1ppm, 94.2% (纯度, 按峰值计)

[0153] 中和当量 :93.5% (0.1592g 样品消耗 12.51mL NaOH (0.07344mol/L) 溶液计)

[0154] 实施例 12 (苄基) (4- 苄基环己基) 次膦酸的合成

[0155]



[0156] 将苄基次膦酸 15.6g (0.1mol)，浓盐酸 17.2mL (0.2mol)，二氧六环 70mL，N, N- 二甲基甲酰胺 DMF 30mL，4- 苄基 -1- 环己烯 18.9g (0.12mol)，过氧化氢 22.7g (0.2mol)，依次加入到微波合成反应釜中，微波条件下加热至 90℃ 反应 1h。补加引发剂过氧化氢 22.7g 后，继续 90℃ 反应 1h。反应结束后，冷却，将反应液水洗 2 次，饱和食盐水洗 1 次，加入 7% (wt) NaOH 溶液洗涤，加入 30% (wt) 硫酸溶液酸化，用乙醚萃取 2 次，合并有机相，饱和食盐水洗涤后，无水硫酸镁干燥，抽滤，减压脱溶剂，得产物 25.75g，收率 82%。

[0157] ^{31}P NMR：(苄基) (4- 苄基环己基) 次膦酸： δ :60.9ppm, 95.1% (纯度, 按峰值计)。

[0158] 中和当量 :90.1% (0.1585g 样品消耗 6.1929mL NaOH (0.07344mol/L) 溶液计)

[0159] 实施例 13

[0160] 萃取剂 P227 在苯中的摩尔浓度为 0.2mol/L，其中，含稀土离子的水相中的 pH 值为 2.5，水中稀土离子的摩尔浓度为 0.01mol/L，盐析剂为氯化钠，其摩尔浓度为 1mol/L，有机相和水相的相比为 2:1，振荡时间为 20min。振荡平衡分相后，分析水相或者反萃取有机相中的稀土离子浓度，萃取数据见表 1。其中，平均分离系数为 3.16，远高于所见报道的数据，其四分组效应如图 1 所示，所谓的四分组效应即：La、Ce、Pr、Nd 为第一组；Sm、Eu、Gd 为第二组；Gd、Tb、Dy、Ho 为第三组；Y、Er、Tm、Yb、Lu 为第四组，其中，Gd 为第二组及第三组的共用元素。四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大，第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小，通过图 1 可以发现，萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好，可以有效的分离相邻的元素。

[0161] 表 1

[0162]

离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)	离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)
La ³⁺	1.65×10^{-7}	/	Tb ³⁺	6.00×10^{-4}	5.61
Ce ³⁺	1.72×10^{-6}	10.42	Dy ³⁺	0.0009	1.63
Pr ³⁺	5.60×10^{-6}	3.35	Ho ³⁺	0.0020	2.18
Nd ³⁺	7.73×10^{-6}	1.38	Y ³⁺	0.0039	1.93
Sm ³⁺	4.77×10^{-5}	6.17	Er ³⁺	0.0041	1.06
Eu ³⁺	6.92×10^{-5}	1.45	Tm ³⁺	0.013	3.11
Gd ³⁺	1.07×10^{-4}	1.55	Yb ³⁺	0.035	2.75
/	/	/	Lu ³⁺	0.055	1.58

[0163] 实施例 14

[0164] 萃取剂 P227 的钠盐在煤油中的摩尔浓度为 0.2mol/L, 其中, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 2.5, 水相稀土离子的摩尔浓度为 0.01mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 1mol/L, 有机相与水相相比为 2:1, 振荡时间为 20min。振荡平衡分相后, 分析水相或者反萃取有机相中的稀土离子浓度, 萃取数据与实施例 1 所做的实验结果相同, 数据见表 1。可见通过对萃取剂进行皂化的结果与未进行皂化的实验数据是基本一致的, 这为工业应用提供了一定的借鉴意义。

[0165] 实施例 15

[0166] 萃取剂 P227 在正十二烷中的摩尔浓度为 0.5mol/L, 其中, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 2.8, 水相稀土离子的摩尔浓度为 0.01mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 1mol/L, 有机相与水相相比为 1:1, 振荡时间为 30min。振荡平衡分相后, 分析水相或者反萃取有机相中的稀土离子浓度, 萃取数据见表 2。其中, 平均分离系数为 3.32, 远高于所见报道的数据, 其四分组效应如图 1 所示, 所谓的四分组效应即: La、Ce、Pr、Nd 为第一组; Sm、Eu、Gd 为第二组; Gd、Tb、Dy、Ho 为第三组; Y、Er、Tm、Yb、Lu 为第四组, 其中, Gd 为第二组及第三组的共用元素。四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大, 第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小, 通过图 1 可以发现, 萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好, 可以有效分离相邻的元素, 有较高应用前景。

[0167] 表 2

[0168]

离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)	离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)
La ³⁺	1.67×10^{-7}	/	Tb ³⁺	7.90×10^{-4}	5.81
Ce ³⁺	2.08×10^{-6}	12.46	Dy ³⁺	0.0013	1.65

Pr ³⁺	7.24×10^{-6}	3.48	Ho ³⁺	0.0028	2.18
Nd ³⁺	1.00×10^{-5}	1.38	Y ³⁺	0.0056	1.96
Sm ³⁺	6.09×10^{-5}	6.07	Er ³⁺	0.0056	1.00
Eu ³⁺	8.77×10^{-5}	1.44	Tm ³⁺	0.017	3.11
Gd ³⁺	1.36×10^{-4}	1.55	Yb ³⁺	0.048	2.77
/	/	/	Lu ³⁺	0.075	1.58

[0169] 实施例 16

[0170] 萃取剂 P227 在正十二烷中的浓度为 1mol/L, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 3, 水相稀土离子浓度为 0.05mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 2mol/L, 有机相与水相相比为 1:1, 振荡时间为 30min。萃取数据见表 3, 其平均分离系数为 3.3, 远高于所见报道的数据, 其四分组效应与图 1 相符, 四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大, 第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小, 通过图 1 可以发现, 萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好, 可以有效的分离相邻的元素, 在 pH 值为 3 时效果较佳。

[0171] 表 3

[0172]

离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)	离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)
La ³⁺	6.70×10^{-7}	/	Tb ³⁺	3.60×10^{-3}	3.09
Ce ³⁺	8.42×10^{-6}	12.57	Dy ³⁺	1.08×10^{-2}	3.01
Pr ³⁺	2.41×10^{-5}	2.86	Ho ³⁺	1.18×10^{-2}	1.09
Nd ³⁺	3.972×10^{-5}	1.65	Y ³⁺	2.73×10^{-2}	2.31
Sm ³⁺	1.64×10^{-4}	4.14	Er ³⁺	4.56×10^{-2}	1.67
Eu ³⁺	3.37×10^{-4}	2.05	Tm ³⁺	1.56×10^{-1}	3.43
Gd ³⁺	1.17×10^{-3}	3.46	Yb ³⁺	4.36×10^{-1}	2.79
/	/	/	Lu ³⁺	1.01	2.32

[0173] 实施例 17

[0174] 萃取剂 P227 在正十二烷中的浓度为 1mol/L, 含稀土离子的水相中的 pH 值为 3.5, 水相稀土离子浓度为 0.05mol/L, 盐析剂为氯化钠, 其摩尔浓度为 2mol/L, 有机相与水相相比为 1:2, 振荡时间为 30min。萃取数据见表 4, 其平均分离系数为 3.33, 远高于所见报道的数据, 其四分组效应与图 1 相符, 四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大, 第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小, 通过图 1 可以发现, 萃取剂 P227 对稀土离子的选

择性较好,可以有效的分离相邻的元素,在 pH 值为 3.5 时效果较佳。

[0175] 表 4

[0176]

离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)	离子	萃合常数 (Kex)	分离系数 (β)
La ³⁺	8.36×10^{-7}	/	Tb ³⁺	7.51×10^{-3}	5.45
Ce ³⁺	7.65×10^{-6}	9.15	Dy ³⁺	1.74×10^{-2}	2.32
Pr ³⁺	2.36×10^{-5}	3.08	Ho ³⁺	3.07×10^{-2}	1.76
Nd ³⁺	2.87×10^{-5}	1.22	Y ³⁺	4.48×10^{-3}	1.46
Sm ³⁺	1.48×10^{-4}	5.15	Er ³⁺	8.28×10^{-2}	1.85
Eu ³⁺	5.86×10^{-4}	3.96	Tm ³⁺	2.76×10^{-1}	3.33
Gd ³⁺	1.38×10^{-3}	2.35	Yb ³⁺	7.89×10^{-1}	2.86
/	/	/	Lu ³⁺	2.11	2.67

[0177] 实施例 18

[0178] 萃取剂 P227 在煤油中的浓度为 2mol/L,含稀土离子的水相中的 pH 值为 3.5,水相稀土离子浓度为 0.5mol/L,盐析剂为氯化钠浓度为 2mol/L,有机相与水相相比为 1:3,振荡时间为 30min。其对稀土离子的分离效果较好,可达到表 4 所示数据,其平均分离系数为 3.33,远高于所见报道的数据,其四分组效应与图 1 相符,四分组中每个分组的第 1 和第 2 个元素间的分离系数最大,第 3 和第 4 个元素间的分离系数最小,通过图 1 可以发现,萃取剂 P227 对稀土离子的选择性较好,可以有效的分离相邻的元素,在 pH 值为 3.5 时效果较佳。

[0179] 实施例 19

[0180] 萃取剂 P227 在煤油中的浓度为 2.5mol/L,含稀土离子的水相中的 pH 值为 4.5,水相稀土离子浓度为 0.5mol/L,盐析剂为氯化钠,其摩尔浓度为 4mol/L,有机相与水相相比为 5:1,振荡时间为 10min。其对稀土离子的分离效果较好,可达到表 2 所示数据,其平均分离系数为 3.32,远高于所见报道的数据,其四分组效应与图 1 相符。

[0181] 效果实施例 1

[0182] 不同结构的二烷基次膦酸萃取稀土的性能测试

[0183] 有机相:二烷基次膦酸配制成 0.5M 正十二烷溶液

[0184] 水相:[Ln]=0.01M, [(H, Na)Cl]=1.0M

[0185] 将上述实施例 1~7 中所制得的双烷基次膦酸化合物作为萃取剂分别溶解在煤油中,萃取剂在煤油中的浓度为 0.5mol/L,水相稀土离子浓度为 0.01mol/L,氯化钠浓度为 1mol/L,pH 值为 3,将此水相与上述有机相共同加入分液漏斗中,水相与有机相比比例为 1:1,震荡 30min 后,静置分相,取水相或有机相进行反萃取分析稀土离子浓度。

[0186] 应用实施例 1 ~ 7 制备的二烷基次膦酸萃取剂, 萃取稀土的性能如下表所示:

[0187]

实施例	萃取剂	pKa	分配比		萃取平衡常数	分离系数		
1	二(正辛基) 次膦酸	5.38	Nd	0.77	1.76×10^{-4}			
			Sm	2.01		1.61×10^{-3}	Sm/Nd	9.15
			Gd	4.36		6.38×10^{-3}	Gd/Sm	3.96
			Y	135.77		0.37	Y/Gd	74.31
			Yb	985.16		2.62	Yb/Y	7.14
2	二(2,4,4-三 甲基戊基)次 膦酸	5.75	Nd	0.28	9.54×10^{-6}			
			Sm	0.51		5.40×10^{-5}	Sm/Nd	5.66
			Gd	0.87		2.24×10^{-4}	Gd/Sm	4.14
			Y	3.72		4.76×10^{-3}	Y/Gd	21.28
			Yb	28.16		6.71×10^{-2}	Yb/Y	14.10
3	二(3,3-二甲 基丁基)次膦 酸	4.89	Nd	0.07	6.23×10^{-5}			
			Sm	0.71		6.65×10^{-4}	Sm/Nd	10.66
			Gd	0.97		9.30×10^{-4}	Gd/Sm	1.39
			Y	1.45		3.44×10^{-2}	Y/Gd	38.68
			Yb	11.49		0.47	Yb/Y	12.84
4	苯基-辛基-	4.67	Nd	1.15	0.39			
			Sm	11.26		5.71	Sm/Nd	14.64

[0188]

	次膦酸		Gd	37.56	20.10	Gd/Sm	3.52
			Y	2025.81	1012.27	Y/Gd	50.36
			Yb	3840.49	2031.54	Yb/Y	2.01
5	二(2-乙基己基)次膦酸	5.69	Nd	0.31	3.85×10^{-3}		
			Sm	0.61	1.02×10^{-2}	Sm/Nd	2.65
			Gd	0.99	2.05×10^{-2}	Gd/Sm	2.00
			Y	3.58	0.12	Y/Gd	5.83
			Yb	19.87	0.82	Yb/Y	6.91
6	正辛基-3-甲基丁基-次膦酸	4.78	Nd	10.41	2.38×10^{-2}		
			Sm	66.97	0.19	Sm/Nd	7.83
			Gd	197.95	0.56	Gd/Sm	2.99
			Y	756.19	4.03	Y/Gd	7.22
			Yb	927.16	3.87	Yb/Y	0.96
7	二癸基次膦酸	5.56	Nd	2.33	1.93×10^{-3}		
			Sm	13.17	2.75×10^{-2}	Sm/Nd	14.21
			Gd	42.03	0.11	Gd/Sm	3.94
			Y	1264.53	3.49	Y/Gd	32.22
			Yb	55487.1 6	94.55	Yb/Y	27.11

[0189] 从使用本发明合成萃取剂进行稀土离子分离的结果可以看出,本发明的制备方法中制得的系列二烷基次膦酸萃取剂性能非常优异。

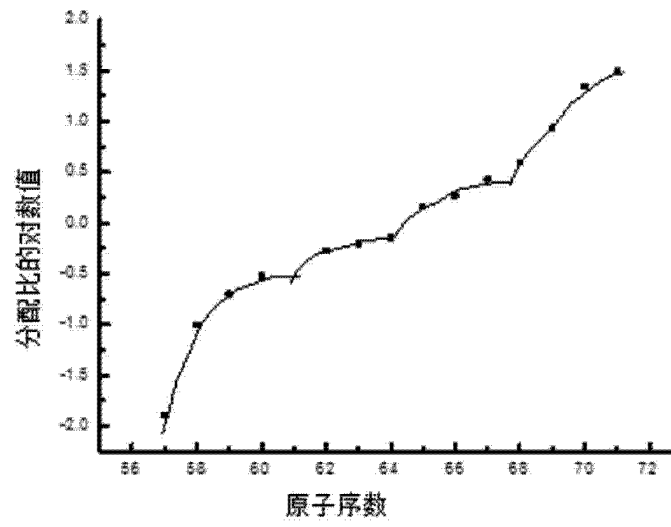


图 1