

杯芳烃衍生物的合成及其对钍离子的吸附性能

张小军, 刘慧君*, 刘秀云, 张 妮

南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001

摘要:合成了对叔丁基杯[4]芳烃及其衍生物——对叔丁基杯[4]芳烃乙酸, 并研究了其对钍(IV)离子的吸附性能。紫外光谱法研究表明, 杯芳烃衍生物在 pH=3、30 °C 下震荡 2 h 后达到吸附平衡, 对钍离子的吸附率达 72%, 吸附容量为 9.0 mg/g。干扰离子研究结果显示, 带羧基的杯芳烃衍生物有望成为钍(IV)离子的良好吸附剂。

关键词:杯芳烃衍生物; 吸附分析; 钍(IV); 干扰离子

中图分类号: TL241.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)04-0241-06

doi: 10.7538/hhx.2013.35.04.0241

Synthesis of Calixarene Derivative and Its Adsorption Properties of Thorium Ions

ZHANG Xiao-jun, LIU Hui-jun*, LIU Xiu-yun, ZHANG Ni

College of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: P-tert-butylcalix[4]arene [PTBC] and its derivative p-tert-butylcalix[4]arene acetate [PTBCA] were synthesized and its adsorption properties of Th⁴⁺ were studied. UV-spectrophotometric analysis shows that the adsorption of thorium using the PTBCA can reach adsorption equilibrium within 2 h under the condition of pH = 3 and temperature of 30 °C. The adsorption rate is 72% and the adsorption capacity is up to 9.0 mg/g. Interfering ions research shows that calixarene derivatives with a carboxyl group is expected to be a good adsorbent for Th⁴⁺.

Key words: calixarene derivative; adsorption analysis; thorium(IV); interfering ions

近年来,杯芳烃这一类“新型”的具有独特空穴结构的大环化合物,在超分子化学研究方面取得的成果受到科学工作者的广泛重视,被誉为是继冠醚和环糊精之后的第三代超分子主体化合物^[1]。杯芳烃是由苯酚单元通过亚甲基在酚羟基邻位连接而构成的一类环状低聚物,

其衍生化反应可以发生在杯状结构的上下缘及连接苯环单元的亚甲基上,借此改善其分子的络合能力。以杯芳烃为合成平台,引入特定功能团后,可得到对客体具有较高识别能力的新型主体分子。杯[4]芳烃及其衍生物已被广泛应用于相转移催化剂^[2-3]、超分子催化^[4]、分子离

收稿日期:2013-01-09;修订日期:2013-03-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20707008);湖南省科技厅资助项目(No. 2011GK3191)

作者简介:张小军(1987—),女,湖南益阳人,硕士研究生,环境分析专业

* 通信联系人:刘慧君,女,教授,E-mail: liuhuijun@usc.edu.cn

子识别^[5-6]、液膜分离^[7]以及萃取回收金属离子^[8]等领域。

钷是一种存在自然界中的天然放射性元素,在核能方面具有潜在的应用前景,在自然界中钷的储量比铀大,未来可有效地补充铀资源的不足而受到越来越多的研究和关注。然而钷及其化合物的化学毒性却有可能成为环境中的主要污染元素之一,因此对钷的富集及后处理显得日益重要。目前来说,钷的分离富集方法主要有液液萃取^[9-10]、液膜萃取^[11-13]、离子交换^[14-15]、萃取色层^[16-18]和固相萃取^[19-21]等。将杯芳烃类衍生物应用于天然放射性元素钷的吸附研究,目前报道较少^[22]。因此本工作首先利用对叔丁基苯酚和甲醛在碱性条件下合成对叔丁基杯[4]芳烃,再以此为合成平台,在其下缘引入羧基功能基团,以合

成对叔丁基杯[4]芳烃乙酸,并研究其对 Th^{4+} 的吸附性能,实验考察 pH 值、初始离子浓度对吸附率的影响,并进行衍生物的等温吸附和干扰离子实验,以为杯芳烃类化合物的特征性修饰提供研究基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

杯芳烃衍生物 3,南华大学化学化工学院自制,合成路线示于图 1,产物的相关常数列于表 1。甲醛溶液 37%~40%(分析纯);二苯醚(化学纯);氯乙酸乙酯(分析纯);硝酸钷(分析纯);其余试剂皆为分析纯。所用试剂均购置于上海阿拉丁试剂有限公司。其中碳酸钾磨细后,高温下干燥 10 h;丙酮用分子筛干燥。

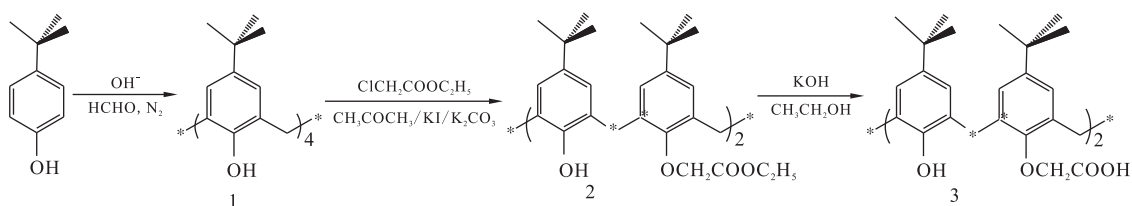


图 1 杯芳烃衍生物的合成路线

Fig. 1 Synthesis route calixarene derivative

表 1 化合物 1、2、3 的相关常数

Table 1 Related constants of compounds 1, 2, 3

化合物(Compounds)	化学式(Chemical formula)	产率(Yield)/%	熔点(Melting point)/°C
1 杯[4]芳烃(Calix[4]arene)	$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_4$	70	>300 ^[23]
2 杯[4]芳烃-乙酸乙酯(Calix[4]arene-ethyl acetate)	$\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{O}_8$	77	170~172 ^[24]
3 杯[4]芳烃-乙酸(Calix[4]arene-acetic acid)	$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{O}_8$	86	265~267 ^[25]

Shimadu IRPrestige-21 红外光谱仪,日本岛津公司;JSM-6700F 冷场发射高分辨扫描电镜,日本 JEOL 公司;INOVA-400 核磁共振仪,美国 Varian 公司;MAT 95 XP 高分辨质谱仪,美国 Thermo Finnigan 公司;UV-Vis 8500 紫外-可见分光光度计,上海天美科学仪器有限公司;X-5 显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;自制反应器。

1.2 杯芳烃衍生物的合成路线

1.2.1 对叔丁基杯[4]芳烃(化合物 1)的合成

在装有温度计、油水分离器的 250 mL 三口烧瓶中,依次加入 7.0 g 对叔丁基苯酚、0.21 mL 10 mol/L 的 NaOH 溶液,氮气保护磁力搅拌溶解

后,加入 4.5 mL 甲醛溶液,100 °C 下维持 2 h,待蒸出体系大部分水后停止加热。冷却得微黄色透明固体,捣碎,加入 75 mL 预热近沸的二苯醚,继续加热,并增大氮气流量,使水尽快赶出,回流 2 h,停止加热,冷却后加入 80 mL 乙酸乙酯,快速搅拌 30 min 后静置 1 h,抽滤,最后依次用乙酸乙酯(2×10 mL)、冰乙酸(20 mL)、水(2×10 mL)洗涤,干燥后得对叔丁基杯[4]芳烃粗产品淡棕色粉末状物 6.2 g。甲苯重结晶,干燥得化合物 1——对叔丁基杯[4]芳烃。

1.2.2 对叔丁基杯[4]芳烃乙酸(化合物 3)的合成 在 500 mL 三口烧瓶中依次加入 125 mL 干

燥丙酮、1.0 mL 氯乙酸乙酯、0.33 g KI, 氮气保护回流 30 min, 再加对叔丁基杯[4]芳烃 3.0 g 和适量的 K_2CO_3 , 继续回流 15 h, 冷却, 加入 120 mL 5% HCl 溶液, 搅拌 10 min 后用氯仿分 3 次萃取, 合并萃取液, 硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩后甲醇析出晶体, 固体再用甲醇-氯仿重结晶, 干燥得白色粉末化合物 2——叔丁基杯[4]芳烃乙酸乙酯 3.6 g, 产率 78%。取其 3.5 g, 4.0 g KOH, 30 mL 乙醇依次加入到 100 mL 烧瓶中, 氮气保护下, 加热回流 4 h, 冷却后加入 25 mL 3 mol/L 盐酸搅拌, 水洗过滤, 得粗产品, 产率 86%。以 $V(\text{三氯甲烷}):V(\text{甲醇})=8:1$ 为洗脱剂, 硅胶柱色谱分离得到白色粉末化合物 3——对叔丁基杯[4]芳烃乙酸。

1.3 吸附实验

准确称取 20 mg 杯芳烃衍生物加入到 10 mL 已知浓度的一系列 Th^{4+} 溶液中, 恒温搅拌一段时间, 离心分离, 取适量清液稀释后, 用紫外-可见分光光度计测其吸光度, 依据 $R=(c_0-c_i)/c_0$ 计算吸附率 R 。式中, c_0 和 c_i 分别是吸附前后金属离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 化合物的表征

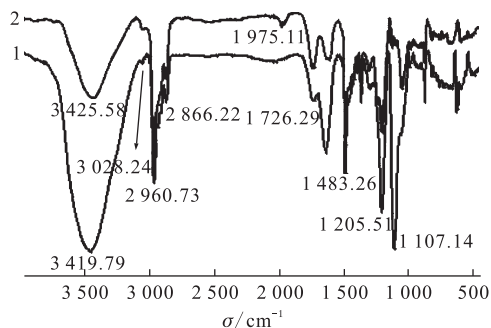
实验得到对叔丁基杯[4]芳烃白色片状晶体 5.3 g, 产率 70%, 熔点大于 300 °C。MS (ESI): 647.4 ($M+1$); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 10.37~10.32 (m, 1H), 7.05 (s, 2H), 4.26 (d, $J=13.8$ Hz, 1H), 3.50 (d, $J=13.9$ Hz, 1H), 1.21 (s, 9H)。FT-IR (KBr) ν : 3450.65, 3192.19, 2954.95, 2870.08, 1643.35, 1481.33, 1463.97, 1361.74, 1303.88, 1284.59, 1240.23, 1201.65, 1101.35, 989.48, 871.82, 815.89 cm^{-1} 。

实验得到对叔丁基杯[4]芳烃乙酸白色粉末 2.7 g, 熔点 265~267 °C。MS (ESI): 763.2 ($M+1$); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.10~6.95 (s, 8H), 4.79~3.42 (d, 16H), 1.26~1.07 (s, 36H)。FT-IR (KBr) ν : 3446.79, 2960.73, 2822.22, 1726.29, 1631.78, 1483.26, 1361.74, 1205.51, 1107.14, 871.82, 621.08 cm^{-1} 。

2.2 红外分析

杯芳烃衍生物吸附前 (PTBCA) 和吸附后 (PTBCA+ Th^{4+}) 的傅里叶红外表征图谱示于图 2。在图 2 中曲线 1 中 3425.58 cm^{-1} 处的宽而强的吸收峰为—OH 伸缩振动峰; 2960.73 cm^{-1} 、

2866.22 cm^{-1} 处的吸收峰为叔丁基上饱和— CH_3 、苯环间亚甲基— CH_2 —上 C—H 的伸缩振动吸收峰; 3028.24 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上 C—H 的伸缩振动峰; 1483.26 cm^{-1} 处峰是苯环骨架的特征吸收峰; 1205.51 cm^{-1} 处的吸收峰为酚羟基上—C—O 的伸缩振动峰; 1726.29 cm^{-1} 处出现羧基上—C=O 的伸缩振动吸收峰。由吸附前后的对比图可知, 曲线 2 图谱中宽而强的—OH 伸缩吸收峰变小, —C=O 的伸缩振动吸收峰位置偏移, 说明吸附反应使化合物中的基团发生了变化。另外在 1975.11 cm^{-1} 处比曲线 1 多出较明显的吸收峰, 可能是衍生物中的羧基吸附钍离子之后所表达出来的特征吸收峰。



1——PTBCA, 2——PTBCA+ Th^{4+}

图 2 PTBCA 和 PTBCA+ Th^{4+} 的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of PTBCA and PTBCA+ Th^{4+}

2.3 电镜扫描分析

图 3 是杯芳烃衍生物吸附前后的电镜扫描图。由于合成的材料是由本身具有空腔结构的对叔丁基杯[4]芳烃的机体接枝而成, 从图 3(a) 和 (b) 可以看出, 聚合物的表面非常粗糙不平, 这种状态比较利于吸附过程的进行。由可能的吸附机理可知, 1 个客体能聚合 2 个主体分子, 当吸附反应进行后, 聚合物由于 Th^{4+} 的吸附交联填补作用, 表面变得更加的致密, 使得其形态变得比吸附前平整些。但是聚合物的表面状态不会发生很大的变化, 一定程度上表明合成产物具有较好的稳定性。

2.4 标准曲线的绘制

配置 Th^{4+} 质量浓度为 1 g/L 的标准液备用, 稀释成相应浓度的标准操作溶液后使用, 在 0.5~2 mg/L 的浓度范围内绘制标准曲线, 得吸光度与 Th^{4+} 质量浓度之间的线性关系为 $y=0.2241x-0.0641$, $r=0.9964$, 说明在此浓度范围内有较好的线性关系。

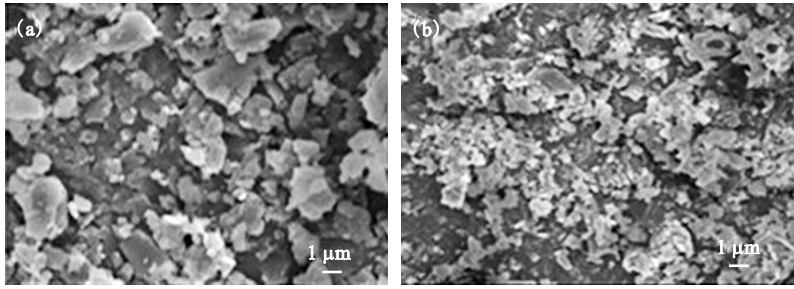


图 3 PTBCA(a)和 PTBCA+Th⁴⁺(b)的扫描电镜(×10 000)

Fig. 3 SEM pictures of PTBCA(a) and PTBCA+Th⁴⁺(b)(×10 000)

2.5 pH 值对吸附率(R)的影响

将 20 mg 杯芳烃衍生物加入到 pH 依次为 1、2、3、4、5、6, Th⁴⁺ 质量浓度均为 25 mg/L 的溶液中并定容至 10 mL, 恒温在 30 °C 下振荡 2 h, 离心分离, 取清液稀释后测其吸光度, 根据标准曲线得到 pH 值对吸附率(R)的影响, 结果示于图 4。由于 Th⁴⁺ 的易水解性, 在 pH>3 时, 即会剧烈水解为氢氧化物类的配合物或沉淀, 影响吸附结果, 造成吸附假象或者误差; 在 pH 值太小时, 溶液中 H⁺ 浓度较大, 与 Th⁴⁺ 竞争吸附剂上的有限的活性位点, 由于斥力作用会阻碍 Th⁴⁺ 对活性位点的靠近, 减弱金属离子与衍生物之间的作用。如图 4 所示, 为了保证吸附率较高又要避免水解及沉淀的影响, 本实验控制 pH=3 时, 吸附效果最好, 吸附率达 72%。

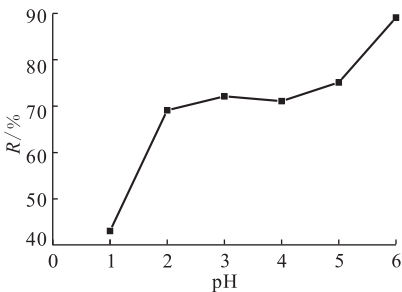


图 4 pH 值对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of pH on adsorption efficiency

2.6 初始 Th⁴⁺ 浓度对吸附率的影响

在 30 °C、pH=3 的条件下, 配置一系列不同浓度的 Th(NO₃)₄ 溶液 10 mL 放入具塞比色管中, 后加入 20 mg 杯芳烃衍生物, 在 30 °C 下恒温振荡 2 h, 离心分离, 稀释后测其吸光度, 根据标准曲线得到 Th⁴⁺ 浓度对吸附率的影响, 结果示于图 5。如图 5 显示, ρ₀(Th⁴⁺) = 20~25 mg/L 范

围内, 吸附率可保持在 72%, 吸附量可达到 9.0 mg/g。浓度过低, 离子与吸附剂的有效配位作用的可能性小, 使得吸附率不高; 浓度过高, 定量的吸附剂已逐渐达到吸附饱和, 使得吸附率迅速降低。

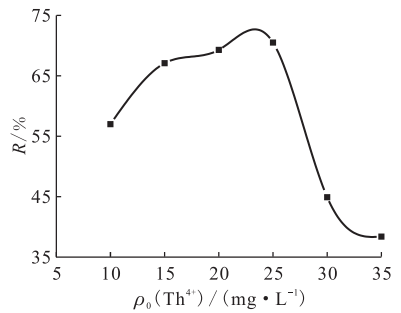


图 5 Th⁴⁺ 浓度对吸附作用的影响

Fig. 5 Effect of concentration of Th⁴⁺ on adsorption

2.7 Th⁴⁺ 的等温吸附研究

将 Th⁴⁺ 质量浓度为 25 mg/L、pH=3 的溶液 10 mL 放入具塞比色管中, 分别加入 20 mg 化合物 1、2、3, 在 30 °C 下恒温振荡吸附 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h, 离心分离, 稀释后紫外分光光度法测定清液中剩余的 Th⁴⁺ 浓度, 得到 Th⁴⁺ 的等温吸附曲线, 示于图 6。从图 6 可知, 化合物 3 的吸附率明显大于化合物 1 与 2, 说明在杯芳烃上引入含氧羧基, 为 Th⁴⁺ 提供了特殊的配位环境, 增大其吸附能力。随着时间的增加, 化合物 1、2、3 的吸附率都有增加的趋势, 其中化合物 1 和 2 在吸附 1 h 后, 基本已经达到平衡, 而化合物 3 在 1.5 h 后才逐渐达到吸附平衡, 实验过程中发现加入化合物 3 后需要较长时间的震荡才能均匀分散在溶液中。三者吸附后皆比较稳定, 说明杯芳烃衍生物在吸附反应后, 所生成的配合物比较稳定, 并没有发生明显的脱附行为。

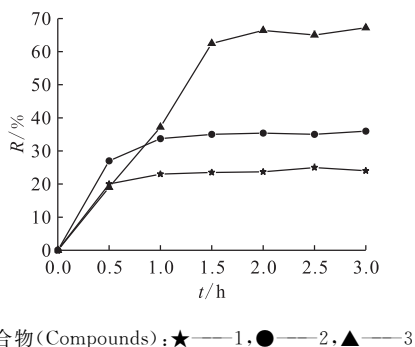


图 6 Th⁴⁺ 的等温吸附曲线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Th⁴⁺

2.8 干扰离子对吸附过程的影响

将 Th⁴⁺ 质量浓度为 25 mg/L 的溶液 10 mL 放入具塞比色管中, 分别加入等量干扰离子 Na⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 后, 加入 20 mg 杯芳烃衍生物, 恒温振荡 2 h, 离心分离, 测其吸光度, 得到干扰离子对 Th⁴⁺ 吸附作用的影响, 结果示于图 7。从图 7 看出, 除了 Cd²⁺ 有较明显的干扰作用外, 其他离子的干扰作用均较小, 说明带羧

基的杯芳烃有望成为 Th⁴⁺ 的良好吸附剂, 杯芳烃衍生物中的羧基以一定的键合方式与 Th⁴⁺ 形成了较稳定的配合物, 可能的吸附机理示于图 8。这也给以后杯芳烃的特征性修饰设计提供了一定的建议。

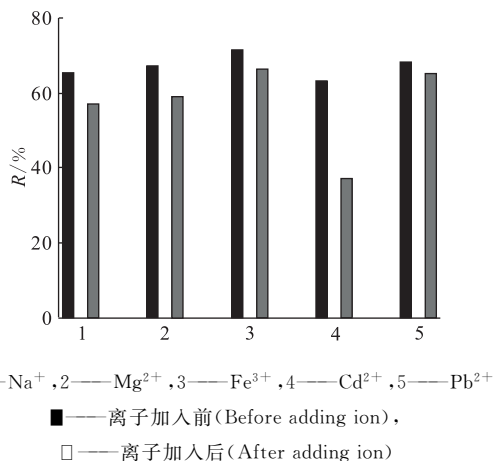


图 7 干扰离子对 Th⁴⁺ 吸附作用的影响

Fig. 7 Infection on adsorption of Th⁴⁺ by interfering ions

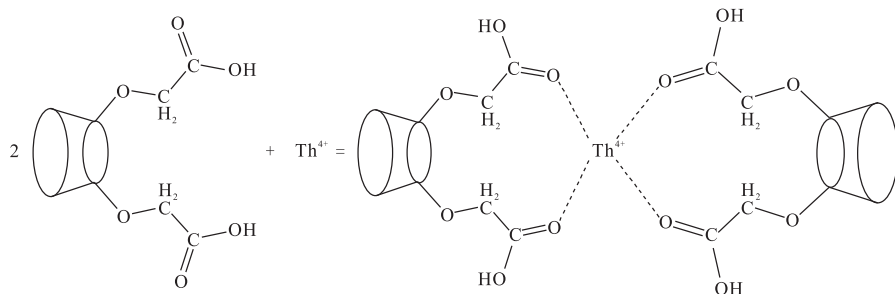


图 8 杯芳烃衍生物吸附钍的机理

Fig. 8 Adsorption mechanism of thorium of calixarene derivative

3 结 论

研究了杯芳烃衍生物——对叔丁基杯[4]芳烃乙酸对钍离子的吸附性能, 通过考察 pH 值、初始离子浓度对吸附率的影响, 最终确定了因素影响吸附率的较佳范围, 并研究了钍离子的等温吸附及干扰离子实验, 结果表明在 pH = 3、离子初始质量浓度为 25 mg/L 时, 吸附率可达到 72%, 最佳的吸附量为 9.0 mg/g; 等温吸附实验说明对叔丁基杯[4]芳烃乙酸在吸附 2 h 后, 吸附已经达到平衡; 干扰离子实验则说明合成的对叔丁基杯[4]芳烃乙酸很有可能成为富集钍的较好的吸附剂。

参考文献:

- [1] 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学-合成受体的分子识别与组装[M]. 天津: 南开大学出版社, 2001: 306-307.
- [2] Kondo Y, Yamamoto T. Recovery of Silver From Thiourea[J]. Sep Sci Technol, 1998(3): 141-149.
- [3] 郑炎松, 沈之荃. 杯芳烃的催化性质[J]. 化学通报, 1998(4): 27-30.
- [4] 王腾凤, 杨世柱. 杯芳烃催化剂在有机反应中的应用[J]. 化学试剂, 2000, 22(5): 274-278.
- [5] 施宪法, 汪宇平, 刘艳生, 等. 杯芳烃的超分子化学研究(I): 对叔丁基杯[n]芳烃对 K⁺ 和 Na⁺ 离子的液膜传输规律[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20: 193-195.

- [6] Har M C, Satya N S, Rahul S, et al. Calix[4]Arene-Based Ditopic Receptors for Simultaneous Recognition of Fluoride and Cobalt(II) Ions[J]. Tetrahedron Letters, 2012, 53(1): 2 244-2 247.
- [7] 马会民, 王志华, 郑企雨, 等. 杯[4]冠醚对过渡金属离子的液膜传输行为[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(8): 1 315-1 318.
- [8] 杜鹃, 陈龙, 冯文, 等. 提篮型杯[4]芳烃冠醚的合成及其对铯离子络合性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(4): 451-456.
- [9] 陈志东, 邓飞, 林清, 等. 分光光度法测定飞来峡水库水中的铀、钍[J]. 辐射防护通讯, 2001, 21(1): 28-31.
- [10] Singh D K, Singh H, Gupta C K. Extraction of Thorium With 2-Ethyl Hexylphosphonic Acid Mono-2-Ethyl Hexyl Ester (PC-88A)[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 250(1): 123-128.
- [11] 毕倩倩, 杜金州, 黄德坤, 等. 基于 MnO_2 共沉淀的海水中 ^{234}Th 的分析方法[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(1): 54-60.
- [12] Yaftian M R, Zamani A A, Rostamnia S. Thorium(IV) Ion-Selective Transport Through a Bulk Liquid Membrane Containing 2-Thenoyltrifluoroacetone as Extractant-Carrier[J]. Sep Purif Technol, 2006, 49(1): 71-75.
- [13] 李玉萍, 李莉芬, 王献科. 液膜分离富集、测定水中痕量钍[J]. 工业水处理, 2000, 20(11): 28-35.
- [14] Pin C, Zalduogui J S. Sequential Separation of Light Rare-Earth Elements, Thorium and Uranium By Miniaturized Extraction Chromatography: Application to Isotopic Analyses of Silicate Rocks[J]. Anal Chim Acta, 1997, 339(1-2): 79-89.
- [15] Moody C A, Glove S E, Stuit D B, et al. Pre-Concentration and Separation of Thorium, Uranium, Plutonium and Americium in Human Soft Tissues by Extraction Chromatography[J]. J Anal Chem, 1998, 234(1-2): 183-189.
- [16] 赛音, 张静. 离子交换分离 3,5-二溴水杨基荧光酮-EDTA-CTMAB 分光光度法测定微量钍[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(6): 843-845.
- [17] 侯列奇, 王树安, 李洁, 等. 化学光谱法测定三氧化二钍中微量钍[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 958-961.
- [18] Someda H H, Sheha R R. Solid Phase Extractive Preconcentration of Some Actinide Elements Using Impregnated Carbon[J]. Radiochem, 2008, 50(1): 56-63.
- [19] 纪学珍, 刘慧君, 王丽丽, 等. β -环糊精键合硅胶材料对钍的吸附研究[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(1): 40-45.
- [20] 宋金如, 龚治湘, 祝旭初. CL-5209 萃淋树脂吸附钍的性能和机理研究[J]. 华东地质学院学报, 2000, 23(4): 271-276.
- [21] Guerra D L, Carvalho M A, Leidens V L, et al. Immobilization of 5-Amino-1, 3, 4-Thiadiazole-L-Thiol Onto Kanemite for Thorium(IV) Removal: Thermodynamics and Equilibrium Study[J]. J Colloid Interf Sci, 2009, 338(1): 30-39.
- [22] 赵明新, 朱文祥, 马淑兰, 等. 硝酸钍氧化膦取代杯芳烃配合物的合成与结构[J]. 化学学报, 2004, 62(13): 1 260-1 264.
- [23] 潘现军. 新型杯[4]芳烃衍生物的合成与性能研究[D]. 安徽: 安徽理工大学, 2006.
- [24] 陈范才, 文家新, 王亚玲, 等. 对叔丁基杯[4]芳烃 Schiff 碱衍生物的合成及其对铬(VI)离子的萃取性能[J]. 湖南大学学报, 2008, 35(7): 59-63.
- [25] 陆国弟, 顾金英, 狄政松, 等. 杯芳烃的配位化学(III): 对叔丁基杯芳烃乙酸萃取铁(III)的研究[J]. 同济大学学报, 2000, 28(5): 587-592.