

杯芳烃磷氧衍生物的合成及其对 U(VI) 的萃取性能

莫辉艳^{1,2}, 王劲松^{1,3,*}, 张恒军^{4,*}, 虢清伟⁴, 谢水波^{1,3},
皮艾南¹, 蔡炎达¹

1. 南华大学 污染控制与资源化技术湖南省高校重点实验室, 湖南 衡阳 421001;

2. 广东技术师范学院 天河学院 建筑工程系, 广东 广州 510655;

3. 南华大学 铀矿冶技术国防重点学科实验室, 湖南 衡阳 421001;

4. 环境保护部 华南环境科学研究所, 广东 广州 510655

摘要:通过取代反应,合成了对叔丁基杯[4]、[6]芳烃磷氧衍生物,并对其进行红外、¹H 和 ¹³C 核磁共振表征。考察了 pH 值、萃取剂浓度、萃取时间、萃取温度对杯芳烃及其磷氧衍生物萃取 U(VI)的影响。结果表明,杯[6]芳烃对 U(VI)的萃取效果优于杯[4]芳烃,杯芳烃磷氧衍生物对 U(VI)的萃取效果优于杯芳烃,在同样的实验条件下,杯芳烃磷氧衍生物对 U(VI)的萃取率比杯芳烃分别提高了 36.49% 和 37.61%。

关键词:杯芳烃;磷氧;萃取;U(VI)

中图分类号:X756 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2014)06-0340-06

doi:10.7538/hhx.2014.36.06.0340

Synthesis of Calixarene Phosphin oxide Derivatives for Extraction of U(VI)

MO Hui-yan^{1,2}, WANG Jin-song^{1,3,*}, ZHANG Heng-jun^{4,*}, GUO Qing-wei⁴,
XIE Shui-bo^{1,3}, PI Yi-nan¹, CAI Yan-da¹

1. Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse of Hunan Province,
University of South China, Hengyang 421001, China; 2. School of Construction Engineering Department,
Tianhe College of Guangdong Polytechnic Normal University, Guangzhou 510655, China;

3. Key Discipline Laboratory of National Defence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy,
University of South China, Hengyang 421001, China;

4. South China Institute of Environmental Sciences,
Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China

Abstract: The p-tert-butylcalix[4]arene phosphin oxide derivatives and p-tert-butylcalix[6]-arene phosphin oxide derivatives were synthesized by substitution reaction. IR, ¹H NMR and ¹³C NMR were used to characterize the compounds. The influences of pH, concentration of extractant, extraction time and temperature on the calixarene and its phosphin oxide deriva-

收稿日期:2014-02-18; **修订日期:**2014-07-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21177053, 11175081); 湖南省高校科技创新平台开放基金资助项目(12K091); 南华大学
科技创新团队资助项目(NHCXTD07)

作者简介:莫辉艳(1989—),女,湖南邵阳人,硕士研究生,从事水处理理论与技术研究

* **通信联系人:**王劲松(1972—),男,湖南衡阳人,博士,教授,从事水处理理论与技术研究, E-mail: xhwjs@163.com;

张恒军(1979—),男,内蒙古赤峰人,硕士,高级工程师,从事水环境污染控制方向, E-mail: 13928707246@163.com

tives' extraction of U(VI) were investigated. The results show that the extraction effect of U(VI) by p-tert-butylcalix[6]arene is higher than p-tert-butylcalix[4]arene, meanwhile, the extraction efficiencies of U(VI) by the calixarene phosphinoxide derivatives are higher than the extraction efficiencies of U(VI) by calixarenes. Compared with calixarenes, the calixarene phosphinoxide derivatives' extraction efficiencies of U(VI) are increased by 36.49% and 37.61% respectively under the same condition.

Key words: calixarene; phosphinoxide; extraction; U(VI)

杯芳烃是苯酚单元通过亚甲基桥连所构成的大环化合物,其上缘是疏水亲油性质的叔丁基,下缘是亲水性质的酚羟基,是继冠醚和环糊精之后的第三代超分子化合物^[1],既可与阳离子结合,也可与中性分子形成配合物。因为杯芳烃易于进行化学修饰,近年来,人们已经合成了不同结构和类型的杯芳烃衍生物^[2-3],其中,杂原子与杂环杯芳烃衍生物备受关注,并且将杯芳烃及其衍生物用于萃取分离已经成为研究的热点^[4-5]。

核能是一种高效、经济的能源,是目前唯一可以大量替代化石燃料的能源^[6]。随着我国核能的快速发展,对铀的需求日益增加,但是在铀的开采和生产工艺过程中会产生大量具有放射性和非放射性污染特征的污染物,对整个生态环境和人类健康构成严重威胁^[7],含铀废水处理需妥善解决。据文献[8-9]报道,含磷氧官能团的分子可以作为提取核废物中锕系元素的配体,近年来,杯芳烃磷氧化合物已有文献报道^[10-11],为此,本工作拟研究通过在杯芳烃酚羟基上衍生磷氧基团,合成杯芳烃磷氧衍生物,并与杯芳烃进行比较,通过红外(IR)、¹H 和 ¹³C 核磁共振(NMR)对化合物结构进行表征,考察不同 pH 值、萃取剂浓度、萃取时间、萃取温度下,杯芳烃及其磷氧衍生物对 U(VI) 的萃取效果,揭示杯芳烃分子中衍生的磷氧基团对 U(VI) 的萃取贡献,为开发适用于铀选择性分离的萃取剂提供新的方法。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

八氧化三铀,南华大学铀矿冶生物技术国防重点学科实验室;对叔丁基苯酚,上海阿拉丁试剂厂;氯磷酸二乙酯,济南伟都化工有限公司;甲醛、氢氧化钠、氢氧化钾、三氯甲烷、盐酸等均为市售分析纯。

JJ-1 型定时电动搅拌器,江苏省金坛市正基仪器有限公司;Fd-1a-50 型真空冷冻干燥箱,上海

比朗仪器有限公司;DF205 型电热鼓风干燥箱,北京科委永兴仪器有限公司;SHZ-D(Ⅲ)型双表双抽头循环水式多用真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;Restige-21(ce)型红外光谱仪,日本岛津公司;Avance Ⅲ 400 MHz 型核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;SPH-210A 型全温度恒温培养振荡器,上海世平实验设备有限公司;T6 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;BS600H 型电子分析天平,感量 0.000 1 g,上海精空科学有限公司。

1.2 化合物的合成

1.2.1 杯[4]芳烃磷氧衍生物的合成 参考文献[12-13],首先合成杯[4]芳烃(化合物 a),再在四口瓶中加入 1 g 化合物 a、10 mL 氯磷酸二乙酯、0.114 59 g 四丁基碘化四丁铵、100 mL 二氯甲烷和四氯化碳混合液(1:2),在 N₂ 保护下逐滴加入 5 mL 1.23 mol/L 的 NaOH 溶液,加热至 58~60 °C 回流,在此温度下回流 3 h。反应完全后过滤除去固体,滤液依次用饱和盐水(300 mL)、水洗涤。分出有机相,用无水 Na₂SO₄ 干燥。用旋转蒸发仪蒸干,残留物用甲苯重结晶,得到白色粉末,即杯[4]芳烃磷氧衍生物(化合物 b),合成路线示于图 1。

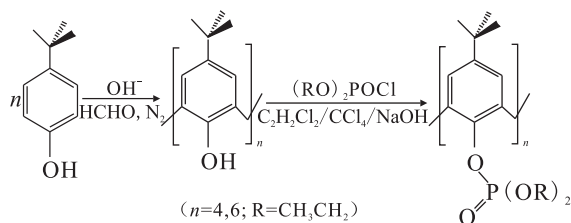


图 1 杯芳烃及其磷氧衍生物的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of calixarene and its phosphinoxide derivatives

1.2.2 杯[6]芳烃磷氧衍生物的合成 参考文献[14-15]合成杯[6]芳烃(化合物 c),再按 1.2.1 节

的方法合成杯[6]芳烃磷氧衍生物。在四口瓶中,将 1 g 化合物 c 与 18 mL 的氯磷酸二乙酯反应,反应完全后,过滤除去固体,滤液用饱和盐水、水洗涤,提纯后得到白色固体,即杯[6]芳烃磷氧衍生物(化合物 d)。

1.3 萃取实验

分别以杯[4]芳烃、杯[6]芳烃及其磷氧衍生物的氯仿溶液为 U(VI) 的萃取剂,配成 1×10^{-4} mol/L 的标准溶液,用二次蒸馏水配置 2×10^{-5} mol/L 的 U(VI) 溶液。用移液管各取 10 mL 配体的氯仿溶液和 U(VI) 水溶液混合于 25 mL 的锥形瓶中。以 250 r/min 在恒温摇床中振荡一定时间后,静置,待分层后,取出一定体积的水相,用分光光度法测定 U(VI) 的剩余浓度^[16],根据萃取前后溶液中 U(VI) 的浓度,计算萃取剂对 U(VI) 的萃取率(E)和分配比(D)。计算如下式:

$$E = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{c_0 - c}{c} \quad (2)$$

式中: E 为 U(VI) 的萃取率,%; D 为铀的分配比; c_0 为水相中 U(VI) 的初始浓度, mol/L; c 为水相中 U(VI) 的剩余浓度, mol/L。

2 结果和讨论

2.1 化合物 a—d 的表征及分析

化合物 a, IR (KBr): 3 180.62 (—OH), 2 953.02 (—C(CH₃)₃); ¹H NMR (CDCl₃, δ): 10.319(s, ArOH), 7.08(s, ArH), 4.076~4.254(b, —CH₂—), 3.458~3.589(b, —CH₂—), 1.191(s, —(CH₃)₃); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 146.66, 144.21 (C = C—O), 129.71, 127.68, 125.92, 123.19(苯环 C = C), 33.99, 32.60, 31.39(C—C), 与文献[17-19]报道相符。

化合物 b, IR (KBr): 2 960.73 (—C(CH₃)₃), 1 116.78 (P = O), 1 041.56 (P—O—C); ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7.13(s, ArH), 3.925(b, —CH₂—), 1.522(s, —(CH₃)₃), 1.245(s, CH₃CH₂—), 1.201(s, CH₃CH₂—); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 147.23, 144.21 (C = C—O), 129.66, 127.63, 126.93, 126.11 (苯环 C = C), 33.96, 32.96, 31.44(C—C), 与文献[20-21]报道相符。

化合物 c, IR (KBr): 3 130.47 (—OH), 2 962.66 (—C(CH₃)₃); ¹H NMR (CDCl₃, δ):

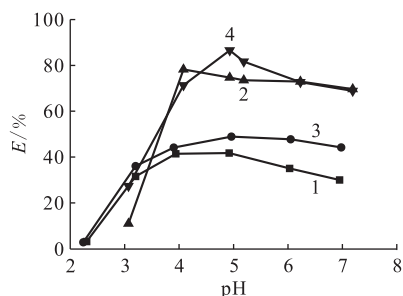
10.359(s, ArOH), 9.643(s, ArOH), 7.278(s, ArH), 7.197(s, ArH), 7.069(s, ArH), 4.269~4.399(b, —CH₂—), 3.503~3.531(b, —CH₂—), 1.273(s, —(CH₃)₃), 1.231(s, —(CH₃)₃); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 146.56, 144.65, 144.31 (C = C—O), 128.64, 127.63, 125.88, 125.46 (苯环 C = C), 33.94, 32.55, 32.26, 31.43 (C—C), 与文献[22-23]报道相符。

化合物 d, IR (KBr): 2 972.31 (—C(CH₃)₃), 1 114.86, 1 166.93 (P = O), 1 041.56, 1 060.85 (P—O—C); ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7.24(s, ArH), 4.081~4.358(b, —CH₂—), 1.799(s, —(CH₃)₃), 1.233(s, CH₃CH₂—); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 147.29, 146.59, 144.25 (C = C—O), 128.68, 126.95, 126.15, 125.49 (苯环 C = C), 34.56, 33.21, 32.47, 31.76 (C—C), 与文献[24-25]报道相符。

由红外光谱数据可知,化合物 a、c 的特征峰与文献[26]数据吻合;衍生物 b、d 与 a、c 相比,有明显的磷氧基团特征吸收峰。综合分析化合物的红外数据和核磁共振数据,并且参考上述相关文献,可以确定化合物 a—d 为目标产物。

2.2 pH 对化合物萃取 U(VI) 的影响

采用 0.5 mol/L 的 HNO₃ 和 0.5 mol/L 的 NH₃ · H₂O 调节 U(VI) 水溶液的 pH 值。pH 值对化合物萃取 U(VI) 的影响结果示于图 2。由图 2 可以看出,随着 pH 的不断升高,化合物 a—d 对 U(VI) 的萃取率先升高再降低。化合物 a、c 及 d 在 U(VI) 溶液的 pH ≈ 5 时,萃取效果最好,而化合物 b 在 U(VI) 溶液的 pH ≈ 4 时,对 U(VI) 萃取率达到最大值。并且由图 2 可知:化合物 b、d 与对应的化合物 a、c 相比,对 U(VI) 的萃取效果好;酚羟基引入磷氧基团后, b、d 对 U(VI) 萃取率



1——化合物 a (Compound a), 2——化合物 b (Compound b),
3——化合物 c (Compound c), 4——化合物 d (Compound d)

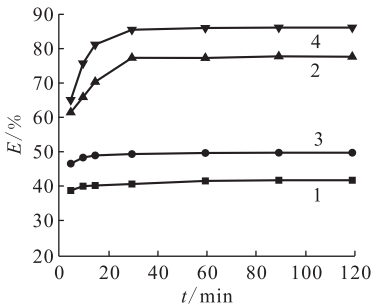
图 2 pH 对化合物萃取 U(VI) 的影响

Fig. 2 pH on the extraction efficiencies of U(VI)

分别达到 78. 21%、86. 53%，与对应的化合物 a、c 相比对 U(VI) 的萃取率分别提高 36. 49%、37. 61%，说明与对叔丁基杯[4]相比，对叔丁基杯[6]芳烃的空腔结构更加接近 U(VI)，磷氧基团的引入为杯芳烃磷氧衍生物与 U(VI)的配位提供更多配位点。

2.3 萃取时间对化合物萃取 U(VI)的影响

萃取时间对化合物萃取 U(VI)的影响结果示于图 3。由图 3 可以看出，化合物 a—d 对 U(VI) 的萃取率随着萃取时间的增加而增加并逐渐达到平衡。化合物 a、c 萃取 U(VI) 在 15 min 后，萃取率基本保持不变，化合物 b、d 萃取 U(VI) 在 30 min 后，萃取率也基本保持不变，说明化合物 a—d 对 U(VI) 的萃取速率比较快，并且杯芳烃比杯芳烃磷氧衍生物与 U(VI) 的配位平衡更快，所以萃取实验的振荡时间为 90 min 时，萃取反应能完全达到平衡。



1——化合物 a(Compound a), 2——化合物 b(Compound b),
3——化合物 c(Compound c), 4——化合物 d(Compound d)

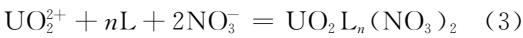
图 3 萃取时间对化合物萃取 U(VI)的影响

Fig. 3 Time on the extraction efficiencies of U(VI)

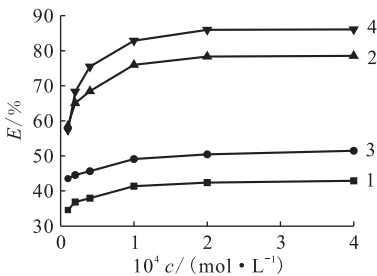
2.4 萃取剂浓度的影响

萃取剂浓度(c)对化合物萃取 U(VI)的影响结果示于图 4。由图 4 可以得到，U(VI)溶液的萃取率随着萃取剂化合物 a—d 浓度的增加不断增加，但是变化越来越趋向于平缓，在萃取剂浓度不大于 0.4×10^{-4} mol/L 时，化合物 b、d 浓度的变化对 U(VI) 的萃取率有明显差异，萃取率相差 10% 以上，而化合物 a、c 浓度对 U(VI) 的萃取率变化很少；在萃取剂浓度为 2×10^{-4} mol/L 时，萃取剂 a—d 浓度的变化对萃取率影响很少。说明萃取剂浓度达到一定值时，萃取剂与 U(VI) 的配位趋于平衡。对不同萃取剂，以 lg D 对 lg c 作图，将所得数据进行处理，得到 lg D 和 lg c 的关系式及相关系数 r^2 值，结果列入表 1。再根据下

面萃取反应式：



得到 n 值。得到的 n 值为非整数，说明萃取化合物可能有多种配合物。而杯芳烃与 U(VI) 的络合主要是通过主体与客体的空腔大小的匹配，根据文献[27-30]的推断，磷氧基团加入后，可以使 U(VI) 与 P 通过 $\pi-\pi$ 键，与 $\text{P}=\text{O}$ 中的 O 配位使得络合能力加强，再根据上述化合物与 U(VI) 的配位关系，可以推测杯[4]、杯[6]芳烃磷氧衍生物与 U(VI) 络合的可能的配位结构如图 5 所示。



1——化合物 a(Compound a), 2——化合物 b(Compound b),
3——化合物 c(Compound c), 4——化合物 d(Compound d)

图 4 萃取剂浓度对化合物萃取 U(VI)的影响

Fig. 4 Concentration of extractant
on the extraction efficiencies of U(VI)

表 1 不同萃取剂与 U(VI)的配位关系式

Table 1 Coordination relation
of different extractants with U(VI)

化合物 (Compounds)	lg D- lg c 关系式 (Relationship)	r^2
a	$y = 0.099x - 0.27$	0.95
b	$y = 0.32x + 0.16$	0.98
c	$y = 0.094x - 0.12$	0.97
d	$y = 0.51x + 0.16$	0.98

2.5 温度的影响

温度对化合物萃取 U(VI)的影响结果示于图 6。由图 6 可以看出：随着温度升高，化合物 a—d 对 U(VI) 的萃取率逐渐降低；化合物 a、c 对 U(VI) 的萃取率随温度变化较小(5% 左右)，而化合物 b、d 对 U(VI) 的萃取率随温度变化较大(前后相差 20% 以上)。

作 lg D-1 000/T 的关系图，根据范特霍夫方程，再结合 2.4 节中萃取剂与 U(VI) 的配位关系式，可求出萃取反应的标准焓变 ΔH 和熵变 ΔS ，

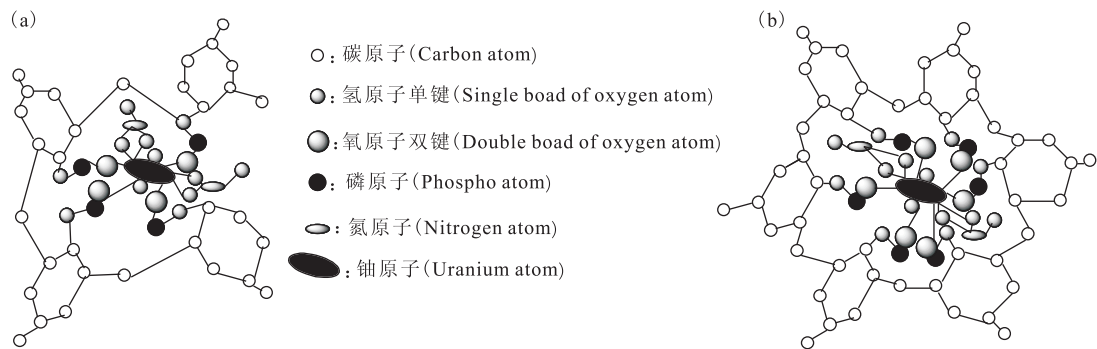
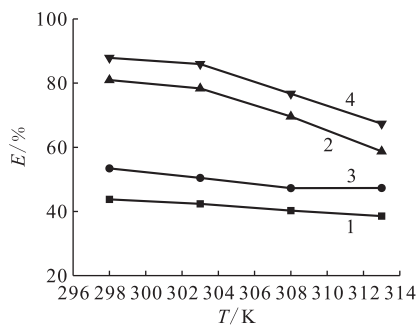


图 5 杯[4](a)、[6](b)芳烃磷氧衍生物与 U(VI) 的配位

Fig. 5 Coordination of p-tert-butylcalix[4](a), [6](b)arene phosphinoxide derivatives with U(VI)

结果列入表 2,各反应的 $\Delta H < 0$,即反应为放热反应,温度升高,萃取反应向生成铀络合物的反方向移动。

物,并通过 IR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征确定其为目标产物。进行了四种化合物对 U(VI)的萃取性能研究,结果表明:四种萃取剂对 U(VI)的萃取反应为放热反应,杯芳烃中增加磷氧衍生物提高了对 U(VI)的萃取能力,说明杯芳烃与 U(VI)的络合既与芳烃的空腔结构有关,又与环上的官能团有关。杯芳烃磷氧衍生物是很有前景的铀萃取剂,需要更深入的研究。



1——化合物 a(Compound a),2——化合物 b(Compound b),
3——化合物 c(Compound c),4——化合物 d(Compound d)

图 6 温度对化合物萃取 U(VI)的影响
Fig. 6 Temperature on the extraction efficiencies of U(VI)

表 2 萃取反应的焓变和熵变

Table 2 Enthalpy change and entropy change of extraction reaction

化合物 (Compounds)	lg D-1 000/T		$\Delta H/$ (J · mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J · mol ⁻¹)
	斜率 (Slope)	r ²		
a	4.48	0.99	-86	5.41
b	22.82	0.94	-101	4.09
c	5.28	0.84	-437	4.52
d	26.77	0.94	-512	4.74

3 结 论

合成了两种杯芳烃和两种杯芳烃磷氧衍生

参考文献:

[1] Shinkai S. Calixarenes: the third generation of supramolecules[J]. Tetrahedron, 1993, 49(40): 8933-8968.

[2] 杨发福,陈希磊,郭红玉,等. 杯[4]芳烃黄原酸酯衍生物的合成与阳离子萃取性能[J]. 有机化学,2005, 25(1):86-89.

[3] 艾小红,杨世柱,王腾凤. 带荧光基团蒽的异丁醛、正庚醛、正丁醛 Resorcinarenes 母体衍生物的合成研究[J]. 化学试剂,2001,23(2):65-112.

[4] Shinkai S, Koresishi H, Ueda K, et al. Hexasulfonated Calix[6]arene derivatives: a new class of catalysts, surfactants, and host molecules[J]. J Am Chem Soc, 1986, 108(9): 2409-2416.

[5] 张小军,刘慧君,刘秀云,等. 杯芳烃衍生物的合成及其对钍离子的吸附性能[J]. 核化学与放射化学, 2013,35(4):241-246.

[6] 罗上庚.放射性废物处理与处置[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006.

[7] 商照荣.贫化铀的环境污染影响及其对人体健康的危害[J]. 辐射防护,2005,25(1):56-61.

[8] Dieleman C B, Matt D, Jones P G. Arranging phosphoryl ligands on a calixarenes platform[J]. J Organomet Chem, 1997, 545: 461-473.

[9] Cedric B D, Dominique M, Anthony H. Corodina-

- tion chemistry of calix-phosphanes; cooperativity in the assembly of a tetragold calixarene complex[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2000; 831-834.
- [10] Yaftian M R, Burgard M, Matt D. Rare-earth metal-ion separation using a supported liquid membrane mediated by a narrow rim phosphorylated calix[4]arene[J]. *J Membr Sci*, 1998, 144; 57-64.
- [11] Plutnar J, Rohovec J, Kotek J, et al. Novel polymeric metal complexes of calix[4]arene-11, 23-diphosphonic acid; synthesis and structure determination[J]. *Inorganica Chim Acta*, 2002, 335; 27-35.
- [12] Guste C D, Iqbal M, Stewart D. Synthesis procedures for p-tert-butyl calix[4]arene[J]. *J Org Chem*, 1986, 51; 742-745.
- [13] 钟志梅. 杯芳烃磷酸酯衍生物的合成及其在选择性电机中的应用[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2005.
- [14] Cedric B D, Dominique M, Anthony H. Coordination chemistry of calix-phosphanes; cooperativity in the assembly of a tetragold calixarene complex[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2000; 831-834.
- [15] 李建森, 陈远荫. 对-叔丁基杯[6]芳烃合成方法的改进[J]. *化学试剂*, 2000, 22(3): 178-183.
- [16] Xie S B, Yang J, Chen C, et al. Study on biosorption kinetics and thermodynamics of uranium by *Citrobacter freundii*[J]. *J Environ Radioact*, 2008, 99(1); 126-133.
- [17] Guste C D, Bauer L J. Dynamic NMR characteristics of p-tert-butylcalix[4]arene and p-terbutylcalix[8]arene[J]. *Tetrahedron Lett*, 1981, 22(48); 4763-4766.
- [18] Guste C D, Muthukrishnan R, No K H. The isolation and characterization of the calix[4]arene and the bishomooxalix[4]arene from a p-t-butylphenol-tormaldehyde condensation product[J]. *Tetrahedron Letters*, 1979, 24; 2213-2216.
- [19] Chawla H M, Singh S P, Sahu S N, et al. Shaping the cavity of calixarene architecture for molecular recognition; synthesis and conforma[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62; 7854-7865.
- [20] Vovk A, Kalchenko V, Cherenok S A, et al. Calix[4]arene-methylene bisphosphonic acid salscalfintine alkaline phosphatase inhibitors[J]. *Org Biomol Chem*, 2004(2); 3162-3166.
- [21] Grazia M L C, Granata G, Galante E, et al. Novel nucleotide-calixarene conjugates via phosphoester linkage[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47; 3245-3249.
- [22] David G C, Lin L G. The synthesis of functionalized calixarenes[J]. *Tetrahedron Lett*, 1986, 42(6); 1633-1640.
- [23] Baglan N, Dinse C, Cossonnet C, et al. Investigation of U(VI) extraction with calixarene; application to analysis of urine sample[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1997, 226(1); 261-265.
- [24] Cherenok S, Kalchenko V. Phosphorus-containing calixarenes[J]. *Topics in Heterocyclic Chemistry*, 2009, 20; 229-273.
- [25] Dieleman C B, Matt D, Jones P G. Arranging phosphoryl ligands on a calixarene platform[J]. *J Organomet Chem*, 1997, 545; 461-473.
- [26] 李秋莲, 冯炎飞, 聂进, 等. 对叔丁基杯芳烃的合成及性能研究的综合实验[J]. *实验室研究与探讨*, 2008, 27; 9-13.
- [27] Guilbaud P, Wipff G. Force field representation of the UO_2^{2+} cation from free energy MD simulations in water tests on its 18-crown-6 and NO_3^- adducts, and on its calix[6]arene-6- and CMPO complexes[J]. *J Mol Struct*, 1996, 366; 55-63.
- [28] 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); 1260-1264.
- [29] Guo Q L, Yuan D Q, Ma S L, et al. X-ray structural study of lanthanide comolexes with a p-tert-butylthiacalix[4]arene bearing phosphoryl pendant arms[J]. *J Mol Struct*, 2005, 752; 78.
- [30] Takao K, Takahashi T, Ikeda Y. Complex formation of uranyl ion with triphenylphosphine oxide and its ligand exchange reaction in 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate ionic liquid[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48; 1744-1752.