

杯芳烃接枝超细 SiO₂ 的制备及其对 Cu²⁺、Ag⁺ 萃取性能的研究

王兆伦¹ 丁海军² 杨宇翔^{*2,3} 邰伟伟² 袁宏明³ 李必武² 刘向农⁴

(¹ 温州大学化学与材料工程学院, 温州 325035)

(² 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

(³ 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012)

(⁴ 扬州大学测试中心, 扬州 225009)

摘要: 通过对杯[4]芳烃以及杯[6]芳烃上缘进行烯丙基化和硅氢加成 2 步衍生化反应得到硅氢化杯[4]芳烃以及硅氢化杯[6]芳烃, 再将这 2 种硅氢化杯芳烃衍生物分别接枝到超细 SiO₂ 上。在不同的 pH 值条件下, 就 2 种杯芳烃接枝超细 SiO₂ 衍生物对水合 Cu²⁺ 及 Ag⁺ 的萃取性能进行了研究。结果表明, 与对叔丁基杯芳烃相比较, 杯芳烃接枝超细 SiO₂ 衍生物对 Cu²⁺ 和 Ag⁺ 的萃取率都有所提高, 其中杯[4]芳烃接枝超细 SiO₂ 对 Ag⁺ 的最高萃取率达到 98.78%, 杯[6]芳烃接枝超细 SiO₂ 对 Cu²⁺ 的最高萃取率达到 67.74%。

关键词: 杯芳烃衍生物; 接枝; 超细 SiO₂; 萃取性能

中图分类号: O614.81¹; O614.82¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1033-08

Preparation of Calixarene Grafting Ultrafine Silica and Study on Their Extraction Ability for Cu²⁺ and Ag⁺

WANG Zhao-Lun¹ DING Hai-Jun² YANG Yu-Xiang^{*2,3}

HUAN Wei-Wei² YUAN Hong-Ming³ LI Bi-Wu² LIU Xiang-Nong⁴

(¹ College of Chemical and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, China)

(² Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

(³ State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

(⁴ Analysis Test Center, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225009, China)

Abstract: Hydrosilylated calix[4]arene and hydrosilylated calix[6]arene were prepared through a two-step derivatization reaction including allylation and hydrosilylation at the upper rim of calix[4]arene and calix[6]arene. These two kinds of hydrosilylated calixarene derivative were successfully grafted onto the ultrafine silica surface. The ability of the two kinds of calixarene derivatives grafted on ultrafine silica to extract hydrated Cu²⁺ and Ag⁺ was studied under different pH conditions. The results show that the extraction ability of the two kinds of calixarene grafted on ultrafine silica for Cu²⁺ and Ag⁺ was higher than that of *p*-tert-butylcalixarene. Maximum extraction percentage of the calix[4]arene grafted on ultrafine silica for silver ion was up to 98.78%, and that of the calix[6]arene grafted on ultrafine silica for cupric ion was 67.74%.

Key words: calixarene derivative; grafting; ultrafine silica; extraction ability

收稿日期: 2010-12-02。收修改稿日期: 2011-01-20。

国家自然科学基金(No.20971043; 29201004)及吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yxyang@ecust.edu.cn

0 引言

杯芳烃是由苯酚环和亚甲基在酚羟基邻位连接起来而组成的大环化合物, 冠醚和环糊精二者之长, 在超分子化学领域中被广泛地用于识别金属阳离子, 阴离子和有机分子等^[1], 因此杯芳烃被看作超分子化学中继冠醚和环糊精之后的更具发展潜力的第三代主体分子^[2]。目前关于杯芳烃的研究热点之一是新型杯芳烃衍生物的合成。将杯芳烃中上缘叔丁基去除后再通过一系列的衍生化反应, 可以对杯芳烃上缘进行官能团修饰, 引入一些新的官能团, 新官能团的引入可改善杯芳烃的各种理化性能, 使它在分子识别、分子催化等方面有更好的应用。

杯芳烃化合物能够高选择性地配位金属离子, 但其价格昂贵, 且在萃取时容易损失, 并且在水溶液中萃取金属离子的规律与在有机相中的往往相反^[3], 而将杯芳烃接枝到 SiO_2 上再对金属离子进行萃取或分离则克服了上述缺陷, 并且杯芳烃的萃取性能也得到了改善。

本文是在去除杯[4]芳烃及杯[6]芳烃上缘的对叔丁基后进行两步衍生化反应, 将制备得到的杯[4]、[6]芳烃的衍生物接枝到超细 SiO_2 上, 从而提高其对金属离子的萃取性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对叔丁基苯酚, 甲醛, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 二甲苯, 二苯醚, 乙酸乙酯, 乙酸, 盐酸, 甲苯, 苯酚, 无水三氯化铝, 无水硫酸镁, 无水甲醇, 氯仿, 丙酮, 四氢呋喃, *N,N*-二甲基甲酰胺, 氢化钠, 烯丙基溴, *N,N*-二乙基苯胺, 氯铂酸, 95%乙醇, 铜粉, 二乙基二硫代氨基甲酸钠, 柠檬酸钠, 硫脲, 抗坏血酸, 碘化钾, 以上试剂均为 A.R. 级, 国药集团化学试剂有限公司; 甲基二乙氧基硅烷, A.R. 级, 吉林华丰有限公司; 硫酸银, A.R. 级, 上海展云化工有限公司; 丁基罗丹明 B(BRB), A.R. 级, 上海迈坤化工有限公司。

核磁共振用 AVANCE 600MHz 核磁共振谱仪测定, TMS 为内标, CDCl_3 为氘代试剂; 红外光谱用 NiColet Impact 410 FTIR 红外光谱仪测定, KBr 压片; 质谱用 G2577A 质谱仪在电喷雾条件下由负离子模式测定; 元素分析用 VARIO EL III 元素分析仪测定; 能谱用 Falion 能谱仪测定; 溶液中金属离子的浓度用 752 型紫外可见分光光度计测定。

1.2 杯芳烃衍生物接枝超细 SiO_2 的制备

1.2.1 合成路线

1.2.2 超细 SiO_2 的制备

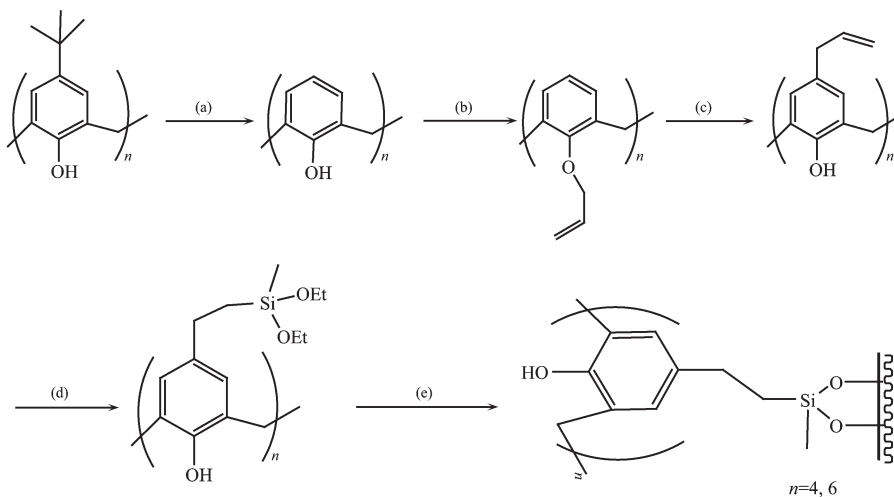


图 1 杯芳烃接枝超细 SiO_2 衍生物的合成路线

Fig.1 Synthetic route of calixarene grafting silica derivative

取 20 g 40%硅溶胶, 加入 20 mL 85%水合肼, 5 g 草酸溶液, 立刻产生白色沉淀, 充分搅拌, 烘干, 置于高温炉中, 程序升温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 保温 10 min。取出, 压碎后, 研磨至粉末即得到超细 SiO_2 。

1.2.3 杯[4]、[6]芳烃的制备

按照文献^[4], 制得对叔丁基杯[4]芳烃, 为白色片

状晶体, 产率 74.0%, 熔点: 344~345 $^{\circ}\text{C}$; 按照文献^[5], 制得对叔丁基杯[6]芳烃, 为白色粉末状固体, 产率 76.4%, 熔点: 371~372 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3.1 25, 26, 27, 28-四羟基杯[4]芳烃(简称杯[4]芳烃)的制备^[6]

依次将 4.0 g 对叔丁基杯[4]芳烃、3.2 g 苯酚、70

mL 无水甲苯及 4.8 g 无水三氯化铝加入到 250 mL 三口圆底烧瓶中,通 N₂ 保护 30 ℃下磁力搅拌 2 h 后向反应体系中加入 100 mL 冰水使反应终止。用分液漏斗分离出上层有机物后旋转蒸发除去溶剂甲苯,向残留物中加入 50 mL 甲醇,过滤得杯[4]芳烃。将所得粗产品用甲醇-氯仿重结晶后得 1.91 g 白色片状晶体,产率为 73%,熔点:313~315 ℃。

1.2.3.2 37,38,39,40,41,42-六羟基杯[6]芳烃 (简称:杯[6]芳烃)的制备^[6-7]

依次将 4 g 对叔丁基杯[6]芳烃、2.5 g 苯酚、70 mL 无水甲苯和 5.2 g 无水三氯化铝加入到 250 mL 三口烧瓶中,在 N₂ 保护下磁力搅拌并加热到 30 ℃,反应 2 h 后往体系中加入 100 mL 冰水,使反应终止。用分液漏斗分离出上层有机相。减压蒸出有机相中的溶剂甲苯,在残留物中加入 30 mL 甲醇,有白色沉淀产生,过滤得杯[6]芳烃的粗产品。将所得杯[6]芳烃的粗产品用甲醇-氯仿混合溶液重结晶得白色粉末状固体 1.94 g,产率 74%,熔点:416~418 ℃。

1.2.4 对烯丙基杯[4]芳烃和对烯丙基杯[6]芳烃的合成

1.2.4.1 对烯丙基杯[4]芳烃的合成^[8]

依次将 2.0 g 杯[4]芳烃、1.95 g 氢化钠、70 mL 无水四氢呋喃、8 mL *N,N*-二甲基甲酰胺加入到 250 mL 三口圆底烧瓶中,常温磁力搅拌 20 min 后加入 20 mL 烯丙基溴,加热至回流。2 h 后停止加热,减压蒸去体系中的溶剂,残余物在冰水浴冷却的条件下,滴加水 50 mL,搅拌 5 min 后,用二氯甲烷萃取,然后再依次用饱和氯化钠、水洗涤二氯甲烷溶液,减压蒸去溶剂二氯甲烷,残留物用 95%乙醇重结晶得到烯丙基醚化杯[4]芳烃。将所得到的烯丙基醚化杯[4]芳烃加入到 50 mL 单口圆底烧瓶中,再向其中加入 20 mL *N,N*-二乙基苯胺,磁力搅拌并加热至回流。3 h 后停止加热,冷却至室温后将体系加入到 250 mL 冰水中,磁力搅拌下缓慢加入 150 mL 浓盐酸,此时产生大量棕灰色絮状沉淀,过滤,将所得滤饼真空干燥得对烯丙基杯[4]芳烃的粗产物。将所得粗产物以石油醚-二氯甲烷(4:1, V/V)作为流动相用柱层析分离,最终得到 1.4 g 白色粉末状晶体,产率 51%。

1.2.4.2 对烯丙基杯[6]芳烃的合成^[8-9]

依次将 4.0 g 杯[6]芳烃、5.2 g 氢化钠、80 mL 无水四氢呋喃、15 mL *N,N*-二甲基甲酰胺加入到 250

mL 三口圆底烧瓶中,常温磁力搅拌 20 min 后加入 24 mL 烯丙基溴,加热至回流。6 h 后停止加热,减压蒸去体系中的溶剂,残余物在冰水浴冷却的条件下,滴加水 100 mL,搅拌 5 min 后,用二氯甲烷萃取,然后再依次用饱和氯化钠、水洗涤二氯甲烷溶液,减压蒸去溶剂二氯甲烷,残留物用 95%乙醇-氯仿重结晶得到烯丙基醚化杯[6]芳烃。将所得到的烯丙基醚化杯[6]芳烃加入到 100 mL 单口圆底烧瓶中,再向其中加入 40 mL *N,N*-二乙基苯胺,磁力搅拌并加热至回流。4 h 后停止加热,冷却至室温后磁力搅拌下缓慢加入稀盐酸,此时产生大量棕灰色絮状沉淀,过滤,将所得滤饼真空干燥得对烯丙基杯[6]芳烃的粗产物。将所得粗产物以石油醚-二氯甲烷(4:1, V/V)作为流动相用柱层析分离,最终得到 2.6 g 白色粉末状晶体,产率 47%。

1.2.5 对烯丙基杯[4]和杯[6]芳烃的硅氢加成反应^[10-11]

1.2.5.1 对烯丙基杯[4]芳烃的硅氢加成反应

依次将 0.2 g 对烯丙基杯[4]芳烃、0.02 g·mL⁻¹ 氯铂酸溶液(称取 1 g 的 H₂PtCl₆·6H₂O 固体配成 50 mL 异丙醇溶液)5 μL 和 1.5 g 甲基二乙氧基硅烷加入到盛有 50 mL 无水甲苯的 100 mL 圆底烧瓶中,磁力搅拌并加热至回流使发生硅氢加成反应。持续反应 24 h,冷却后减压蒸去溶剂,产物用氯仿洗涤以除去小分子有机物,真空干燥后得白色粉末状固体 0.26 g,产率为 68.0%。

1.2.5.2 对烯丙基杯[6]芳烃的硅氢加成反应

依次将 0.4 g 对烯丙基杯[6]芳烃、0.02 g·mL⁻¹ 氯铂酸溶液 12 μL 和 3.5 g 甲基二乙氧基硅烷加入到盛有 100 mL 无水甲苯的 250 mL 圆底烧瓶中,磁力搅拌并加热至回流使发生硅氢加成反应。持续反应 36 h 后,停止加热,冷却后,减压蒸去溶剂,产物用氯仿洗涤以除去小分子有机物,真空干燥后得白色粉末状固体 0.41 g,产率为 53.4%。

1.2.6 杯芳烃衍生物接枝超细 SiO₂ 的制备^[10-11]

分别将硅氢化杯[4]芳烃、硅氢化杯[6]芳烃与超细 SiO₂ 以质量比 1:10 的比例加入到一定量的二氯甲烷溶剂中混合均匀后,减压蒸去溶剂后,在烘箱中,120 ℃下加热 24 h 分别得到杯[4]芳烃接枝超细 SiO₂(简称:CA[4]-SG)和杯[6]芳烃接枝超细 SiO₂(简称:CA[6]-SG),产品外观均为白色粉末,产率分别为 72.4%和 62.8%。

1.3 杯芳烃接枝超细 SiO₂ 对 Cu²⁺、Ag⁺的萃取

1.3.1 溶液的配制

称取一定量的 Ag_2SO_4 和 Cu 粉,前者溶解在去离子水中,后者溶解于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液中,然后分别稀释配制成浓度为 2.5×10^{-5} 、 5.0×10^{-5} 、 1.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-4} 、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 以及 Cu^{2+} 标准溶液。

分别配制 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铜试剂溶液、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ BRB 溶液、 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠溶液、 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Vc 溶液、 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲溶液以及 KI-Vc 溶液 (2 g Vc 以及 20 g KI 溶于 100 mL 去离子水)。

分别称取 0.325 1 g 对叔丁基杯[4]芳烃(CA[4])、0.487 2 g 对叔丁基杯[6]芳烃(CA[6])溶于氯仿中,配制 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CA[4]和 CA[6]氯仿溶液 500 mL。另外,分别称取 1.232 0 g CA[4]-SG、1.848 0 g CA[6]-SG 溶于氯仿中,配制 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CA[4]-SG 和 CA[6]-SG 氯仿溶液 100 mL。

注:CA[4]-SG 和 CA[6]-SG 的氯仿溶液的配制是根据 CA[4]-SG 和 CA[6]-SG 的元素分析结果计算后进行的。

1.3.2 工作曲线的绘制

参照文献^[12],绘制出 Cu^{2+} 的标准工作曲线。另外,参照文献^[13],绘制出 Ag^+ 的标准工作曲线。

1.3.3 CA[4]、CA[6]、CA[4]-SG 和 CA[6]-SG 对 Cu^{2+} 及 Ag^+ 的萃取

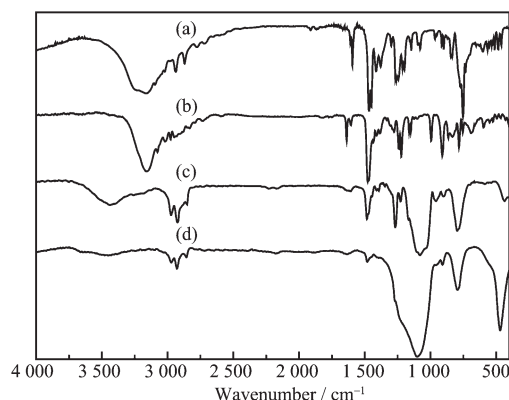
为了研究杯芳烃及杯芳烃接枝超细 SiO_2 对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 的萃取,我们分别配制浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CA[4]、CA[4]-SG 和 CA[6]、CA[6]-SG 的氯仿溶液,并分别配制 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 和 Cu^{2+} ,调节至不同的 pH (pH 范围为 1.0~10); 然后分别取 CA[4]、CA[4]-SG 和 CA[6]、CA[6]-SG 的氯仿溶液 10 mL,与 10 mL Ag^+ 或 Cu^{2+} 溶液在 50 mL 的锥形瓶中混合,置于全温振荡器中,温度 25°C ,振荡 2 h。平衡后,用分光光度比色法分别测定水相中 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的浓度,计算 CA[4]、CA[4]-SG 和 CA[6]、CA[6]-SG 对 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的萃取率。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

杯芳烃及其衍生物的红外光谱如图 2 及图 3 所示。

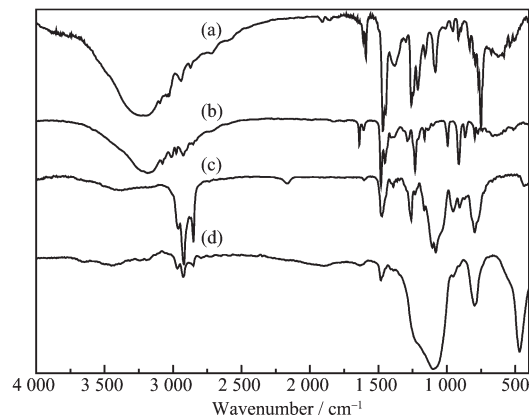
由图 2 可知,杯[4]芳烃的红外光谱中 3160.2 cm^{-1} 处的宽峰为缔合羟基的伸缩振动吸收峰, 1594.0 、 1467.0 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动峰,



(a) Calix[4]arene, (b) *p*-allyl-calix[4]arene, (c) Hydrosilylated calix[4]arene, (d) Calix[4]arene grafting silica derivative

图 2 杯[4]芳烃及其衍生物的红外光谱

Fig.2 Infrared spectrum of calix[4]arene and their derivatives



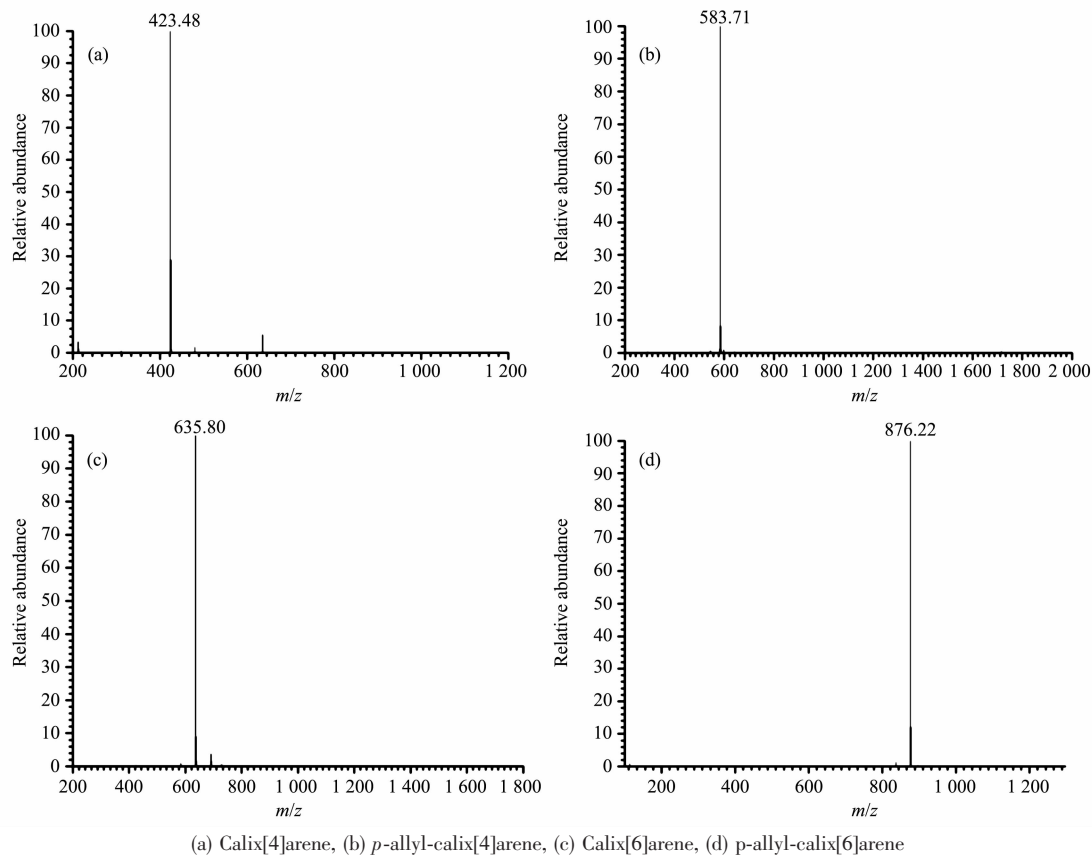
(a) Calix[6]arene, (b) *p*-allyl-calix[6]arene, (c) Hydrosilylated calix[6]arene, (d) Calix[6]arene grafting silica derivative

图 3 杯[6]芳烃及其衍生物的红外光谱

Fig.3 Infrared spectrum of calix[6]arene and their derivatives

1198.5 cm^{-1} 处是酚羟基的 C-O 伸缩振动吸收峰。与杯[4]芳烃相比,对烯丙基杯[4]芳烃的红外光谱,在 1637.3 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,此为烯丙基上 C=C 的特征吸收峰,表明杯[4]芳烃的对位已被烯丙基取代。在硅氢化杯[4]芳烃的红外光谱中 1079.9 cm^{-1} 处尖锐峰为 Si-O-C 的特征吸收峰, 796.9 cm^{-1} 处尖锐峰为 Si-C 的特征吸收峰,并且位于 1637.3 cm^{-1} 处的 C=C 特征吸收峰消失,表明在图 1 中烯丙基完全参与了硅氢加成反应。在杯[4]芳烃接枝超细 SiO_2 的红外图谱中,位于 1079.9 cm^{-1} 处的 Si-O-C 特征峰消失,取而代之的是,位于 1089.9 cm^{-1} 处出现了 SiO_2 中宽而尖锐的 Si-O 特征吸收峰, 474.2 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰也为归属于 Si-

O 的振动吸收峰,表明在图 1 硅氢化杯[4]芳烃中和硅直接相连的 2 个乙氧基完全脱去,生成 2 个新的 Si-O-Si 键。此外,位于 2928.1、2856.7、1480.7 cm⁻¹ 等处的谱峰分别为杯[4]芳烃上缘基团中 CH₃、-CH₂-的特征吸收峰以及苯环的骨架振动吸收峰,这些均表明硅氢化杯[4]芳烃已经通过脱去官能团-Si(OC₂H₅)₂ 上两个乙氧基,直接接枝到超细 SiO₂ 上。图 3 的情况与图 2 基本一致。



(a) Calix[4]arene, (b) *p*-allyl-calix[4]arene, (c) Calix[6]arene, (d) *p*-allyl-calix[6]arene

图 4 杯芳烃及其衍生物的质谱图

Fig.4 Ms spectrum of calixarene and their derivatives

2.3 ¹H 核磁共振谱分析

杯[4]芳烃:10.182~10.239 为酚羟基上的一个质子,7.031~7.186 为苯环间位上的 2 个质子,6.713~6.751 为苯环上酚羟基对位上的 1 个质子,4.2616、3.482~3.539 为苯环上桥连亚甲基上的 2 个质子。

对烯丙基杯[4]芳烃:10.158 为酚羟基上的 1 个质子,6.840 处为苯环间位上的 2 个质子,4.198~4.215、3.440~3.456 为苯环上桥连亚甲基上的 2 个质子,与杯[4]芳烃相比较这几个峰位没有变化。而在 6.713~6.751 处苯环对位上的质子峰消失,另外 3.178~3.189、5.839~5.895、5.015~5.052 三处出现新的峰位,这是烯丙基上 3 种不同环境的 5 个质子,

2.2 质谱分析

图 4 中 a、b、c、d 分别为杯[4]芳烃、对烯丙基杯[4]芳烃、杯[6]芳烃、对烯丙基杯[6]芳烃在负离子模式下的质谱 (MS-ESI) 图。它们的分子量分别为 424.5、584.6、636.7、876.9,它们在质谱 (MS-ESI) 的负离子模式下失去一个质子后的质量数与质谱图中的质荷比(*m/z*)刚好一致,表明所得到的样品为目标产物。

这表明苯环对位上的氢原子已被烯丙基取代。

杯[6]芳烃:10.388 为酚羟基上的 1 个质子,7.147~7.160 为苯环间位上的 2 个质子,6.816~6.841 为苯环上酚羟基对位上的 1 个质子,3.906 为苯环上桥连亚甲基上的 2 个质子。

对烯丙基杯[6]芳烃:9.440 为酚羟基上的 1 个质子,6.858 处为苯环间位上的 2 个质子,4.256 以及 3.246~3.257 其中的 1 个质子为苯环上桥连亚甲基上的 2 个质子,5.845~5.898、5.020~5.059 以及 3.246~3.257 其中的 2 个质子分别为对烯丙基上 3 种不同环境的 5 个质子峰,这表明苯环对位上的氢原子已被烯丙基取代。

2.4 元素分析

杯[4]芳烃衍生物及杯[6]芳烃衍生物的元素含量用 VARIO EL III 元素分析仪测定, 其结果如表 1 所示。

表 1 杯[4]芳烃衍生物及杯[6]芳烃衍生物的元素分析数据(计算值)

Table 1 Elemental analysis results of calix[4]arene derivatives and calix[6]arene derivatives (calculated results)

No.	Compounds	$w_c / \%$	$w_H / \%$
1	Hydrosilylated calix[4]arene	62.6(64.3)	8.73(8.60)
2	CA[4]-SG	5.27(5.41)	0.539(0.573)
3	Hydrosilylated calix[6]arene	62.4(64.3)	8.25(8.60)
4	CA[6]-SG	5.49(5.41)	0.562(0.573)

由表 1 的元素分析结果可知, 杯[4]芳烃衍生物

及杯[6]芳烃衍生物的元素含量测定值与理论值基本一致。通过 CA[4]-SG 及 CA[6]-SG 的元素分析数据可推算出, 每克 CA[4]-SG 样品上, 接枝 8.11×10^{-5} mol 杯[4]芳烃(CA[4]); 而每克 CA[6]-SG 样品上, 接枝 5.41×10^{-5} mol 杯[6]芳烃(CA[6])。

2.5 能谱分析

图 5 中 a、b、c、d 分别为硅氢化杯[4]芳烃、CA[4]-SG、硅氢化杯[6]芳烃以及 CA[6]-SG 的 EDS 谱图。

由图 5 中 a、b、c、d 可知, 所得到的硅氢化杯[4]芳烃、CA[4]-SG、硅氢化杯[6]芳烃以及 CA[6]-SG 的产物中物无明显杂质, C、O、Si 的质量百分含量与理论值(%) (硅氢化杯[4]芳烃及硅氢化杯[6]芳烃: C 64.3, O 17.1, Si 10.0; CA[4]-SG 及 CA[6]-SG: C 5.41, O 50.5, Si 43.6)基本一致。

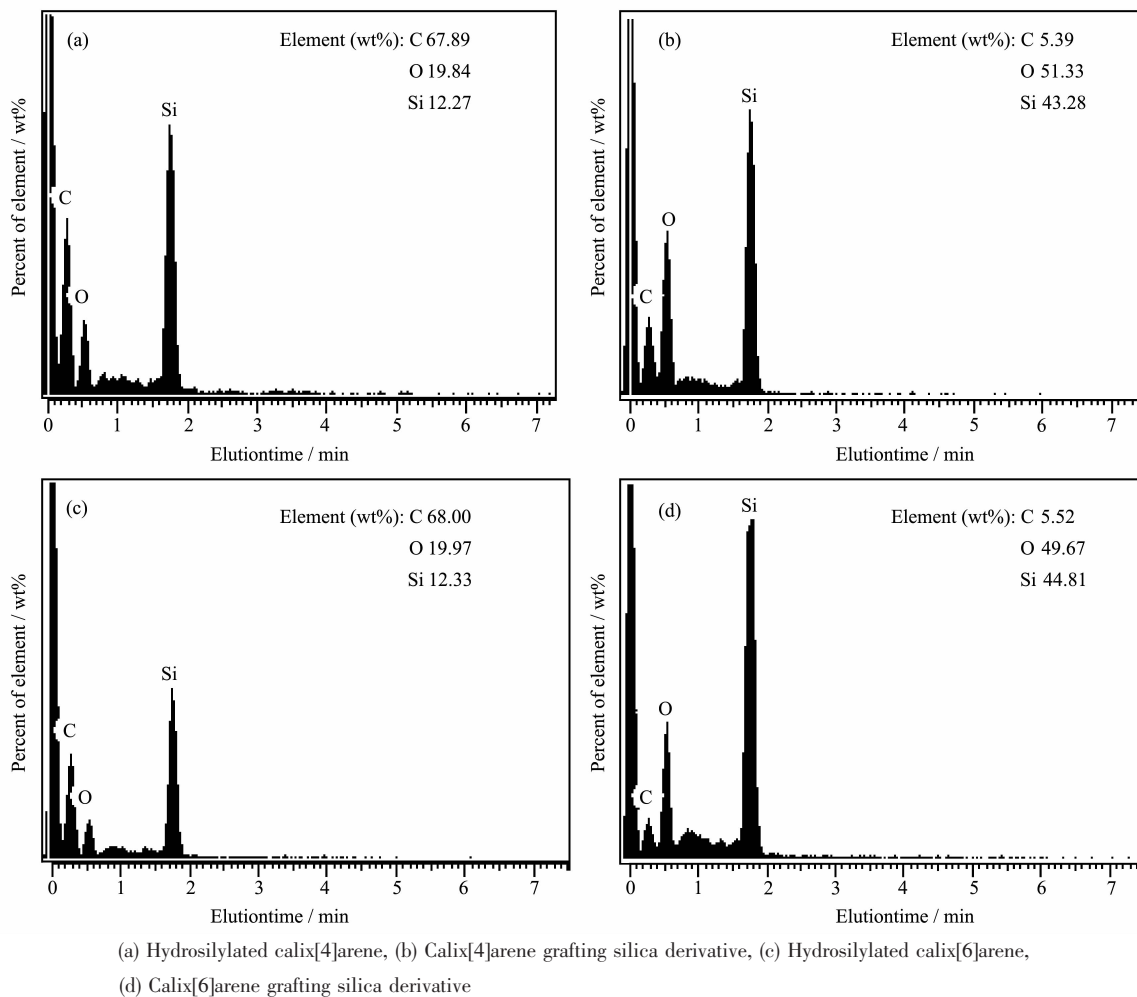


图 5 杯芳烃及其衍生物的 EDS 谱图

Fig.5 EDS spectrum of calixarene and their derivatives

2.6 杯芳烃接枝超细 SiO_2 对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 的萃取

图 6 和图 7 分别为在不同的 pH 值下杯芳烃及

杯芳烃接枝超细 SiO_2 对 Cu^{2+} 和 Ag^+ 的萃取情况。

在图 6 中, 相同 pH 下对叔丁基杯[6]芳烃和杯

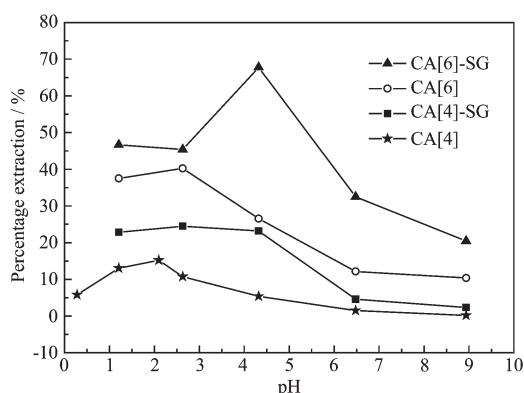
图6 杯芳烃及杯芳烃接枝超细 SiO₂ 对 Cu²⁺的萃取

Fig.6 Extraction of cupric ion with calixarene and calixarene grafting on ultrafine silica

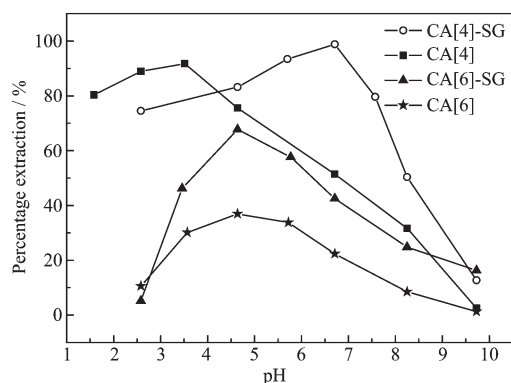
图7 杯芳烃及杯芳烃接枝超细 SiO₂ 对 Ag⁺的萃取

Fig.7 Extraction of silver ion with calixarene and calixarene grafting on ultrafine silica

[6]芳烃接枝超细 SiO₂(CA[6]-SG)对 Cu²⁺的萃取率远高于对叔丁基杯[4]芳烃和杯[4]芳烃接枝超细 SiO₂(CA[4]-SG)。

根据 Rainer Ludwig^[14], 杯[4]芳烃的酚氧环空腔直径为 0.200 nm; 而杯[6]芳烃和 Rb⁺的尺寸相匹配, Rb⁺的半径为 0.147 nm, 故杯[6]芳烃的酚氧环空腔直径在 0.294 nm 左右。而 Cu²⁺的电子构型为 d⁹, 在水溶液中易形成六配位的[Cu(H₂O)₆]²⁺八面体^[15]。由于在八面体配合物中, 奇数个电子占据 e_g 轨道, 因此发生 Jahn-Teller 效应, 导致畸变八面体结构, 使得[Cu(H₂O)₆]²⁺形成拉长八面体, 水合离子的尺寸增大。根据 ELZINGA 报道^[16], 2 个相连{Cu(H₂O)₆}-[Cu(H₂O)₆]壳层之间的径向距离为 0.295 nm, 也即每个{Cu(H₂O)₆}壳层的半径为 0.1475 nm, 与 Rb⁺的半径相近, 导致杯[6]芳烃的空腔尺寸与[Cu(H₂O)₆]²⁺较为匹配。因此, CA[6]-SG 对[Cu(H₂O)₆]²⁺的萃取率高于 CA[4]-SG。

此外, 当 pH 在 1~4 范围内, 两者萃取效率均较

高, 其中杯[6]芳烃接枝 SiO₂ 在 pH 为 4.32 时达到最大, 为 67.74%。但 pH>4.32 后, 随 pH 增加, 萃取率逐渐降低。

在图 7 中, 对叔丁基杯[4]芳烃对 Ag⁺的萃取, 当 pH=3.51 时萃取效率最高为 91.07%; 而杯[4]芳烃接枝 SiO₂ 对 Ag⁺的萃取能力随着 pH 的增大而增大, pH=6.71 时萃取效率最高为 98.78%。显然, 杯[4]芳烃接枝 SiO₂ 对 Ag⁺的萃取率比对叔丁基杯[4]芳烃要高, 但当 pH>6.71 时, 萃取率又随着 pH 的增大而减小。对叔丁基杯[6]芳烃及杯[6]芳烃接枝 SiO₂(CA[6]-SG)对 Ag⁺的萃取效率均低于对叔丁基杯[4]芳烃及杯[4]芳烃接枝超细 SiO₂(CA[4]-SG)。

这是由于具有 d¹⁰ 电子构型的 Ag⁺极化率较高, 离子半径为 0.126 nm, 和 K⁺的半径相近^[15]。因此空腔尺寸较小的 CA[4]-SG 对 Ag⁺的匹配性较好, 对 Ag⁺的萃取效率高于空腔尺寸较大的 CA[6]-SG。

另外, 杯芳烃接枝超细 SiO₂ 的对金属离子的萃取效率明显高于对叔丁基杯芳烃本身, 例如: 杯[6]芳烃接枝超细 SiO₂ 萃取效率高于叔丁基杯[6]芳烃。这可能有 2 个方面的原因: (1) 超细 SiO₂ 具有较大的表面积, 并且表面含有羟基, 对金属离子具有一定的吸附性能; 在其接枝负载杯芳烃的量和单独使用杯芳烃的量相同情况下, 杯[6]芳烃接枝超细 SiO₂ 萃取效率明显高于叔丁基杯[6]芳烃; (2) 由于杯芳烃接枝在表面带有亲水-OH 基团的超细 SiO₂ 上, 从而有效地增加杯芳烃在水溶液中的分散度, 使金属离子和杯芳烃的空穴接触的机会加大; 而且载体表面的水合水化提供了极性较大的环境, 从而有利于金属离子配位稳定性。

3 结 论

本文通过对杯芳烃的上缘进行一系列的修饰反应, 将杯芳烃接枝到 SiO₂ 上, 成功的合成出了杯[4]芳烃接枝超细 SiO₂ 以及杯[6]芳烃接枝超细 SiO₂ 两种杯芳烃衍生物。另外, 本文就两种杯芳烃接枝超细 SiO₂ 衍生物对 Cu²⁺及 Ag⁺的萃取性能进行了研究, 结果表明与对叔丁基杯芳烃相比较, 杯芳烃接枝超细 SiO₂ 衍生物对 Cu²⁺和 Ag⁺的萃取效率都有所提高, 其中杯[4]芳烃接枝超细 SiO₂ 与 Ag⁺较为匹配, 对 Ag⁺的最高萃取率达到 98.78%; 而杯[6]芳烃接枝超细 SiO₂ 与 Cu²⁺的匹配性较好, 对[Cu(H₂O)₆]²⁺的最高萃取率达到 67.74%, 这对杯芳烃在金属离子萃取分离方面有重要的参考价值。

参考文献:

- [1] LIU Yu(刘育), YOU Chang-Cheng(尤长城), ZHANG Heng-Yi(张衡益). *Supramolecular Chemistry*(超分子化学). Tianjin: Nankai University Press, **2001**.
- [2] ZHAO Yao-Peng(赵耀鹏), SHUN Zhen(孙震). *Supramolecular Chemistry*(超分子化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.
- [3] Zhang J B, Yang Y X, Wang Z L, et al. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2009**,**30**:83-91
- [4] Gutsche C D, Dhawan B, No K H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,**103**(13):3782-3792
- [5] LI Jian-Sen(李建森), CHEN Yuan-Yin(陈远荫). *Chem. Reag.(Huaxue Shiji)*, **2000**,**22**(3):178,183
- [6] Gutsche C D, Iqbal M. *Org. Synth.*, **1990**,**68**:23
- [7] WU Yun(武芸), CAO Duan-Lin(曹端林), CHEN Xin(陈鑫), et al. *Chem. Res.(Huaxue Yanjiu)*, **2007**,**18**(1):46-48
- [8] Gutsche C D, Levine J A, Sujeeth P K. *J. Org. Chem.*, **1985**, **50**:5802-5806
- [9] Gutsche C D, Lin L G. *Tetrahedron*, **1986**,**42**(6):1633-1640
- [10] Bradshaw J S, Bruening R L, Krakowiak K E, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**(12):812-814
- [11] Izatt R M, Bruening R L, Bruening M L, et al. *Anal. Chem.*, **1988**,**60**:1826-1829
- [12] YANG Yun-Ping(杨润萍), LI Xiao-Xia(李晓霞), DING Lei(丁磊), et al. *Chin. J. Health Lab. Technol. (Zhongguo Weisheng Jianyan Zhazhi)*, **2007**,**17**(12):2217-2218,2345
- [13] GAO Hong-Wen(郜洪文). *J. Mineral. Petrol. (Kuangwu Yanshi)*, **1994**,**14**(4):98-100
- [14] Rainer L, Nguyen T K D. *Sensors*, **2002**,**2**:397-416
- [15] Catherine E H, Alan G S. *Inorganic Chemistry*. England: Pearson Education Limited, **2005**.
- [16] Elzinga E J, Reeder R. *J. Geochim. Cosmochim. Acta*, **2002**, **66**(22):3943-3954