

几种磺酸酯桥联杯芳烃的一锅法合成及对金属离子的萃取性能

王文革 张德春*

(湖南工学院材料与化学工程系 衡阳 421002)

摘 要 用一锅法合成了4种磺酸酯桥联杯芳烃化合物,用它们作萃取剂,以氯仿为溶剂,用原子吸收的方法测定了它们对水溶性的 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 及部分过渡金属10种金属盐的萃取作用。结果表明,此类杯芳烃对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 等几种有毒有害的离子有良好的选择性识别作用,其中化合物 **2a** 对 Cr^{3+} 、化合物 **2b** 对 Cd^{2+} 的萃取率分别达到了50.15%和46.48%。

关键词 杯芳烃,大环化合物,萃取,磺酸酯,离子识别

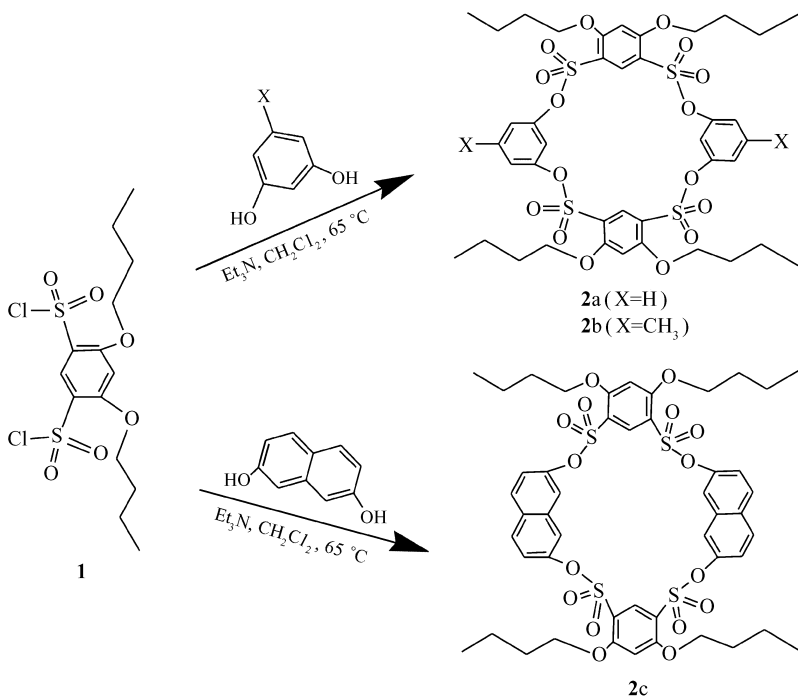
中图分类号:O625

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)05-0511-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20280

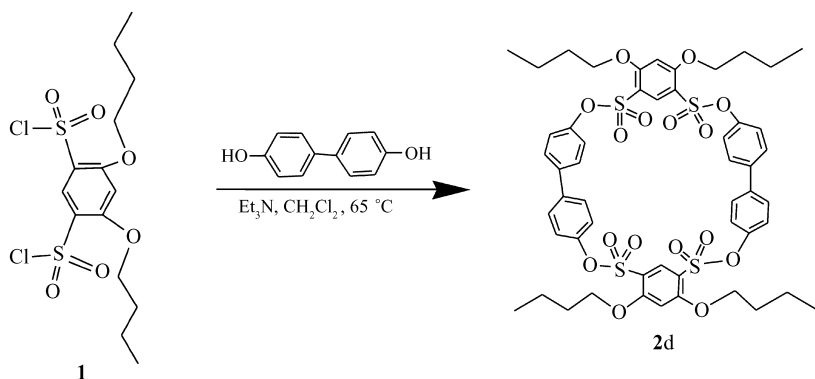
杯芳烃是芳香环单元构成的大环受体,环包围所形成的空腔可以作为离子和分子的载体。杯芳烃的包合作用取决于杯环的大小、构象、桥联官能团及芳香环上取代基的性质。常见的杯芳烃结构改造主要是在杯环的上下缘引入含氮原子或氧原子的官能团^[1-3],近来也开展了对桥联原子进行骨架建构用于对金属离子的识别的研究^[4-6]。本文使用二氯甲烷为溶剂,三乙胺作缚酸剂,采取一锅煮方法合成了4种磺酸酯桥联杯芳烃化合物(合成路线如 Scheme 1 所示),测定了它们对 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Co^{2+} 等10种金属离子水溶性盐的萃取性能。



2012-06-25 收稿,2012-08-20 修回

湖南省重点学科建设项目资助;湖南省教育厅科研项目(11C0376);衡阳市科学技术局科技计划项目(2010KS42);湖南工学院科学研究项目(HY10009, HY09016)

通讯联系人:张德春,讲师;Tel:0734-2570416; E-mail:zhangdechun2006@163.com;研究方向:杯芳烃类大环化合物的有机合成和性能

Scheme 1 Synthesis of the sulfonate-bridged calixarenes **2a** ~ **2d**

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Avance Bruker-500 MHz 型核磁共振仪(^1H NMR, 德国 Bruker 公司); Bruker Daltonics Inc. BIFLEX III 型 MALDI-TOF 质谱仪(德国 Bruker 公司); Nicolet iS10 FT-IR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), KBr 压片; SLRD-I 型数字熔点测定仪(南京桑力电子设备厂); 岛津 AA-6300 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司); SHZ-82A 型气浴恒温振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)。

间苯二酚、2,7-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯二酚、3,5-二羟基甲苯、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、乙酸乙酯、 CCl_4 、 ZnCl_2 、 CaCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CdCl_2 、 MnCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 和 CrCl_3 等均为分析纯试剂。实验用水为超纯水。4,6-二正丁氧基-1,3-二磺酰氯(**1**)按文献[7]方法合成。

1.2 化合物 **2a** ~ **2d** 的合成

向 100 mL 两口瓶中依次加入 0.838 g (2 mmol) 4,6-二正丁氧基-1,3-二磺酰氯的二氯甲烷溶液、0.220 g (2 mmol) 间苯二酚的二氯甲烷溶液和 0.54 mL (4 mmol) 三乙胺, 油浴 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 12 h。TLC 跟踪原料点消失, 结束反应。蒸出溶剂, 得粗产品。上硅胶柱层析, 以 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=1.5:1$ 的混合溶剂洗脱后重结晶干燥, 得白色晶体 **2a**, 产率为 30.6%, mp $248\sim249\text{ }^\circ\text{C}$; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 958, 1060, 1095, 1186, 1462, 1477, 1557, 1597, 2876, 2962; MS (MALDI-TOF) m/z : 935.2 ($\text{M}^+ + \text{Na}$), 951.2 ($\text{M}^+ + \text{K}$) ($\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{S}_4$, FW 912); ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 0.95 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 6H), 1.52 ~ 1.58 (m, 4H), 1.81 ~ 1.86 (m, 4H), 4.42 (t, $J=5.9\text{ Hz}$, 4H), 6.58 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.10 (s, 1H), 7.11 (d, $J=2.2\text{ Hz}$, 1H), 7.20 (t, $J=8.3\text{ Hz}$, 1H), 7.53 (s, 1H)。

分别用 2 mmol 3,5-二羟基甲苯、2,7-二羟基萘或 4,4'-二羟基联苯二酚代替间苯二酚按同方法制得化合物 **2b**、**2c** 和 **2d**。

化合物 **2b**^[5], 白色晶体, 产率 25.2%; mp $199\sim200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

化合物 **2c**, 白色晶体, 产率 20.5%; mp $145\sim146\text{ }^\circ\text{C}$; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 850, 875, 1058, 1097, 1150, 1185, 1197, 1461, 1556, 1595, 2875, 2961; MS (MALDI-TOF) m/z : 1035.3 ($\text{M}^+ + \text{Na}$), 1051.2 ($\text{M}^+ + \text{K}$) ($\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{O}_{16}\text{S}_4$, FW 1012); ^1H NMR (500 MHz, $\text{acetone}-d_6$), δ : 0.99 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 6H), 1.65 ~ 1.69 (m, 4H), 1.95 ~ 1.97 (m, 4H), 4.57 (t, $J=5.9\text{ Hz}$, 4H), 6.83 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 2H), 7.30 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.78 (s, 2H), 7.97 (d, $J=8.9\text{ Hz}$, 2H)。

化合物 **2d**, 白色晶体, 产率 33.6%; mp $346\sim347\text{ }^\circ\text{C}$; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 874, 1060, 1098, 1152, 1179, 1201, 1293, 1469, 1490, 1556, 1595, 2875, 2962; MS (MALDI-TOF) m/z : 1087.8 ($\text{M}^+ + \text{Na}$) ($\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{O}_{16}\text{S}_4$, FW 1064); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 1.04 (t, $J=7.4\text{ Hz}$, 6H), 1.61 ~ 1.69 (m, 4H), 1.96 ~ 2.01 (m, 4H), 4.31 (t, $J=6.2\text{ Hz}$, 4H), 6.67 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 4H), 7.31 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 4H), 8.21 (s, 1H)。

1.3 萃取实验

以化合物 **2a**~**2d** 为金属盐的萃取剂,氯仿为溶剂,将其分别配成 6.0×10^{-4} mol/L 的标准溶液。用二次蒸馏水配制 6.0×10^{-4} mol/L 金属离子储备液。移取配体的氯仿溶液和金属盐的水溶液各10 mL于50 mL 锥形瓶中,置振荡器上剧烈振荡 7 h。分液,用原子吸收法分别测定萃取前后水相金属离子的浓度,计算萃取率。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的波谱表征

目标化合物的结构用 IR、¹H NMR 和 MS 进行了确证,以化合物 **2c** 为例予以说明,IR 谱中,1435 ~ 1635 cm⁻¹ 有多个较强吸收谱带是苯环的 C=C 和桥联 S=O 的伸缩振动谱带。¹H NMR 中共出现 9 组峰:高场区出现的 4 组峰是烷氧基上的 4 种氢,证明 4 个烷氧基化学环境完全相同;低场区出现 5 组峰,苯环上的氢是 2 个单峰,萘环上的氢是 1 个单峰和 2 个双峰,可知化合物结构对称性很好。萘环上与桥上氧原子最近的 2 个氢化学位移 δ 分别为 7.78 和 7.97,位移移向低场是因为受电负性较大的 O 原子和萘环的去屏蔽效应的影响。化合物 **2c** 的分子式为 C₄₈H₅₂O₁₆S₄,分子量的理论计算值为 1012,它的 MS (MALDI-TOF) 中质荷比为 1035.3 的峰为 (M⁺ + Na) 峰,1051.2 的峰为 (M⁺ + K) 峰,与预期吻合,由此可知,化合物 **2c** 具有预期的结构。其它目标化合物具有类似的波谱特点,表明化合物的分子结构与预期一致。

2.2 对不同金属的萃取性能

磺酸酯桥联杯芳烃 **2a**~**2d** 对金属离子的萃取率见表 1。从表 1 可以看出,不同化合物对不同金属的萃取率是不同的。磺酸酯类桥联杯芳烃 **2a**~**2d** 烷氧基部分是相同的,它们空腔的大小、结构和芳环单元的不同决定了它们对不同金属的萃取能力的不同。化合物 **2b** 为部分锥形结构^[5],根据同系列化合物晶体结构数据^[5]推知化合物 **2a** 和 **2c** 是锥形结构,化合物 **2a**~**2d** 空腔二维长和宽的数据 (nm) 为 0.555 × 0.790、0.578 × 0.672、0.526 × 1.064、0.664 × 1.155,计算得空腔截面为 0.438、0.388、0.560 和 0.767 nm²。根据这 10 种金属的离子半径^[8],计算它们的球体的最大横截面 *S* 如表 1 所示。从表 1 可见,金属离子远小于杯芳烃的空腔大小,任何离子均可以游离到空腔中,然而 4 种化合物是选择性配合不同的金属离子;4 种化合物对 2 个半径最大的 Ca²⁺ 和 Pb²⁺ 萃取率均较低。化合物 **2a** 对 Cr³⁺ 萃取效果良好,另外对半径比较接近的 Fe³⁺、Ni²⁺ 这 2 种金属的萃取也较好。化合物 **2b** 对 Cd²⁺ 萃取效果最好;化合物 **2c** 对 Zn²⁺、Cr³⁺ 和 Co²⁺,化合物 **2d** 对 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 有一定萃取效果。化合物 **2a** 和 **2c** 均是锥形结构,化合物 **2c** 的空腔大于化合物 **2a**,化合物 **2c** 最大配合的 Zn²⁺ 比化合物 **2a** 最大配合的 Cr³⁺ 半径大,这和我们预想的是一致的。化合物 **2b** 是部分锥形结构,虽然空腔最小,一个苯环与其它 3 个苯环不同朝向的结构也相当于增大了金属离子的游离空间,因此化合物 **2b** 和较大半径的 Cd²⁺ 有良好的配合作用。从表 1 数据不难看出,环芳烃上 O 原子和 S 原子也参与了与金属离子的配位,从而增强了杯芳烃配

表 1 磺酸酯类桥联杯芳烃 **2a**~**2d** 对金属离子的萃取性能
Table 1 The extraction capabilities of sulfonate-bridged calixarenes **2a**~**2d** toward metal cations

Metal cation	<i>R</i> /nm	<i>S</i> /nm ²	Extracted percentage/%			
			Calixarene 2a	Calixarene 2b	Calixarene 2c	Calixarene 2d
Zn ²⁺	0.145	0.066	10.40	15.14	32.67	23.60
Ca ²⁺	0.173	0.094	—	5.09	—	13.28
Pb ²⁺	0.181	0.103	11.68	11.29	—	6.33
Cu ²⁺	0.132	0.055	10.02	3.41	6.88	11.62
Fe ³⁺	0.126	0.050	18.92	19.33	11.14	16.33
Cd ²⁺	0.152	0.073	—	46.48	13.70	—
Mn ²⁺	0.126	0.050	—	16.74	—	—
Co ²⁺	0.126	0.050	12.22	2.98	24.66	28.35
Ni ²⁺	0.128	0.051	27.99	2.58	3.32	13.72
Cr ³⁺	0.128	0.051	50.15	16.76	22.42	23.35

合金属离子的能力。

2.3 水相中 pH 值对金属离子萃取率的影响

测定了 pH 值在 0.5 ~ 7 范围内,用 10 mL 6.0×10^{-3} mol/L 化合物 **2a** 和 **2b**,分别萃取 10 mL 6.0×10^{-4} mol/L Cr^{3+} 和 Cd^{2+} ,萃取率如图 1 所示。由图 1 可看出,在 pH 值在 5.5 ~ 7 范围内萃取率较高,不受溶液 pH 值变化的影响。因此,本实验条件选择 pH = 7。

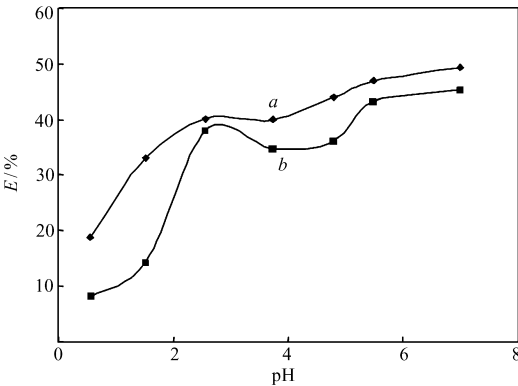


图 1 水相中 pH 值对金属离子萃取率的影响
Fig. 1 The effect of pH on the extraction of metal cations
a. Cr^{3+} ; b. Cd^{2+}

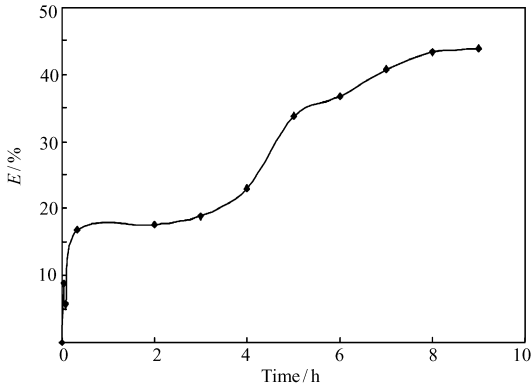


图 2 **2b**- Cd^{2+} 萃取率随时间的变化
Fig. 2 Extraction percentage change of sulfonate-bridged calixarenes **2b** to Cd^{2+} following shaken time

2.4 萃取率随时间的变化

萃取实验 1.3 节中化合物 **2b** 萃取 Cd^{2+} ,在不同时间点分别取上层水溶液稀释一定倍数,做原子吸收测定其浓度,计算萃取率。以萃取率 E 对时间作图(图 2)。由图 2 可以看出,在最初的 20 min 萃取率变化是最快的,为 16.8%。随着时间的变化萃取率不断提高,监测的 9 h 中萃取率是先升高后稳定,7 ~ 9 h 萃取率增加趋于平稳。按照曲线的变化趋势,再增加萃取时间,萃取率基本稳定。本实验萃取时间定为 7 h。

2.5 杯芳烃 **2b** 对金属离子之间的分离系数(β)

通过杯芳烃 **2b** 萃取金属离子的半萃值计算了金属离子之间的分离系数。由表 2 可见, Cd^{2+} 同其它金属离子之间的分离系数均较大,最小的 $\beta_{\text{Cd}^{2+}/\text{Mn}^{2+}}$ 大于 2,最大的 $\beta_{\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}}$ 的分离系数是 32.8。

表 2 杯芳烃 **2b** 对金属离子之间的分离系数(β)
Table 2 Separation factors(β) of metal ions in extraction with calixarene **2b**

β	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}
Zn^{2+}	3.3	1.4	5.2	1.3	4.9	1.9	5.8	6.7	1.1
Ca^{2+}		2.4	1.6	4.5	16.2	6.3	1.7	2.0	3.8
Pb^{2+}			3.7	1.9	6.8	2.7	4.1	4.8	1.6
Cu^{2+}				7.0	5.2	9.9	1.1	1.3	5.9
Fe^{3+}					3.6	1.4	7.8	9.0	1.2
Cd^{2+}						2.6	28.2	32.8	4.3
Mn^{2+}							11.0	12.8	1.7
Co^{2+}								1.2	6.5
Ni^{2+}									7.6

3 结 论

用一锅法合成了 4 种磺酸酯桥联杯芳烃化合物,其中 3 种为新化合物,此法操作简单,产率较高,生成的大环对称性很好。磺酸酯基是较好的电子给予体,溶解性比磺酰胺型要好,应用于金属离子的识别效果明显,其中化合物 **2a** 对 Cr^{3+} 、化合物 **2b** 对 Cd^{2+} 的萃取率分别达到了 50.15% 和 46.48%。可望应用于工业废水、废渣中有毒有害金属离子的处理。

致谢:感谢北京师范大学化学学院何兰教授对本文所涉及的磺酸酯桥联杯芳烃合成的指导。

参 考 文 献

- [1] YANG Fafu, ZHENG Linlu, JI Yanqing, *et al.* Syntheses and Cations' Extraction Properties of Poly(aza) Calixarenes and Bis-calixarene[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2006, **23**(6): 691-693 (in Chinese).
杨发福, 郑林禄, 季衍卿, 等. 多重氮杂杯[4]芳烃和双杯[4]芳烃的合成与阳离子萃取性能[J]. *应用化学*, 2006, **23**(6): 691-693.
- [2] DU Juan, CHEN Long, FENG Wen, *et al.* Synthesis of a Cabas-like Calix[4] crown Ether and Its Complexation Towards Cesium Ions[J]. *Chem Res Appl*, 2011, **23**(4): 451-456 (in Chinese).
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.
- [3] WANG Hao, LI Zhe, LIU Yu. Synthesis and Cation Selectivity of Calix[4]arene with Lower edge Containing Heteroatoms [J]. *Sci China (Series B: Chem)*, 2007, **37**(4): 350-354 (in Chinese).
王浩, 李喆, 刘育. 下缘含有杂原子杯[4]芳烃的合成及其阳离子选择性[J]. *中国科学(B辑: 化学)*, 2007, **37**(4): 350-354.
- [4] He L, An Y, Yuan L H, *et al.* Shape-persistent Macrocyclic Aromatic Tetrasulfonamides: Molecules with nanosized Cavities and Their Nanotubular Assemblies in Solid State[J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2006, **103**(29): 10850-10855.
- [5] Geng M W, Zhang D C, Wu X X, *et al.* One-Pot Formation and Characterization of Macrocyclic Aromatic Tetrasulfonates [J]. *Org Lett*, 2009, **11**(4): 923-926.
- [6] ZHANG Dechun, WANG Wenge. Progress on the Synthesis of Heteroatom-bridged Calixarenes[J]. *Chem Mater*, 2011, **39**(12): 22-23, 110 (in Chinese).
张德春, 王文革. 含多种杂原子的桥联杯芳烃的合成研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, **39**(12): 22-23, 110.
- [7] He L, An Yu, Yuan L H, *et al.* Macrocyclic Aromatic Tetrasulfonamides with a Stable Cone Conformation[J]. *Chem Commun*, 2005, **30**: 3788-3790.
- [8] YE Danian, AI Desheng, ZENG Rongshu. Quantitative Relationship of Metallic Radius, Cation Radius and Electric Configuration[J]. *Sci China (Series B: Chem)*, 1999, **29**(4): 303-310 (in Chinese).
叶大年, 艾德生, 曾荣树. 金属半径和阳离子半径与电子构型的定量关系[J]. *中国科学(B辑)*, 1999, **29**(4): 303-310.

One-Pot Synthesis and Extraction Performances Toward Metal Cations of Sulfonate-bridged Calixarenes

WANG Wenge, ZHANG Dechun*

(Department of Materials & Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

Abstract Four aromatic tetrasulfonate calixarenes have been prepared in one pot and their extraction performances toward Ca^{2+} , Pb^{2+} and some transition metal ions in chloroform were evaluated. The primary results revealed that the sulfonate-bridged calixarenes showed improved extraction capabilities toward several toxic cations such as Cr^{3+} , Cd^{2+} and Co^{2+} . The extracted percentages of Cr^{3+} by compound **2a** and Cd^{2+} by compound **2b** are 50.15% and 46.48%, respectively.

Keywords calixarenes, macrocyclic compound, extraction, sulfonate, metal ion recognition