

• 研究论文 •

高纯度25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6化合物 纯化方法的改进

尤 健^{1*}, 刘坤琳¹, 高建梅¹, 龚 伟¹, 王 健¹, 王一丹¹, 于奉先²

(1. 中核404科学技术研究院, 甘肃 嘉峪关 735100; 2. 青岛贝特沃尔科技有限公司, 山东 青岛 266000)

摘要: 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物对铯具有高的萃取性能,被广泛应用于核工业。目前,文献报道 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物的合成需要 7 步反应。本文通过优化或改进各步反应的纯化方式,仅使用 1 次柱层析、2 次减压蒸馏以及 5 次重结晶操作,所有中间体产物的核磁共振氢谱图无明显的杂质峰。经液相色谱检测,终产物 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物的含量能达到 99% 以上。这不仅极大地减少了耗时,处理了量小的柱层析纯化步骤,还保证了中间体和产物的纯度。

关键词: 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6; 合成; 纯化; 重结晶; 减压蒸馏

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.24149

Improvement of Purification Methods for High Purity Compounds of 25,27-Bis(isopropoxy) Calix[4]-26,28-crown-6

YOU Jian^{1*}, LIU Kunlin¹, GAO Jianmei¹, GONG Wei¹, WANG Jian¹,
WANG Yidan¹, YU Fengxian²

(1. China Nuclear 404 Institute of Science and Technology, Jiayuguan 735100, China;

2. Qingdao Betwell Technology Co., Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract: The 25,27-bis(isopropoxy) calix[4]-26,28-crown-6 compounds have high extraction properties for cesium and are widely used in the nuclear industry. At present, it has been reported that the synthesis of 25,27-bis(isopropoxy) calix[4]-26,28-crown-6 compounds requires a seven-step reaction. In this paper, by optimizing or improving the purification methods of each step, only one column chromatography, two vacuum distillation and five recrystallization operations can be used to make the ¹H NMR of all the intermediate products without obvious impurity peaks. The content of 25,27-bis(isopropoxy) calix[4]-26,28-crown-6 compounds was over 99% by liquid chromatography. This not only greatly reduces the time-consuming, low-throughput column chromatography purification step, but also ensures the purity of the intermediates and products.

Keywords: 25,27-bis(isopropoxy) calix[4]-26,28-crown-6; synthesis; purification; recrystallization; reduced pressure distillation

随着我国核电工程的发展,近年来核工业已经积累了相当数量的高放废液^[1-2]。目前,通过玻

璃固化、深地层掩埋以及废液的减容降级等技术处理高放废液还处于前期研究阶段,尚无任何工

收稿日期: 2024-08-28; 修订日期: 2024-10-29。

基金项目: 中核 404 有限公司自主科研创新项目([2021]236)。

第一作者: 尤健(1994-),男,汉族,博士研究生,甘肃敦煌人,工程师,主要从事有机化学和核化工研究, E-mail: youjian0908@126.com。

程上可行的处置技术^[3]。高放废液中包含了乏燃料99%以上的放射性核素,不仅有镎、钚、镅和锔等锕系元素,还有¹²⁹碘、⁹⁹锝等长寿命裂变产物核素和⁹⁰锶、¹³⁷铯等高释热核素。因此,高放废液不仅组成复杂,而且具有很高的放射性和很大的毒性。高放废液中80%以上的放射性和释热是由⁹⁰锶和¹³⁷铯这两个核素贡献的。为了使高放废液减容降级变为中低放废液,近年来许多新的去除⁹⁰锶和¹³⁷铯的方法被报道^[4-5]。

目前从高放废液中去除¹³⁷铯的方法有磷钨酸盐或磷钼酸盐沉淀法^[5-6],冠醚、硼钴衍生物或杯冠化合物的溶剂萃取法^[7-16]以及沸石、不溶性多价金属酸式盐、杂多酸盐及复合无机离子交换剂、不溶性亚铁氰化物或硅钛化合物的无机离子交换法^[17-26]。沉淀法在早期曾大量使用过,但因其其在强放射性条件下的固液分离操作困难,又属间歇式操作,步骤复杂,劳动强度大,这项技术目前已很少应用。离子交换法分离高放废液中的铯技术存在吸附容量低,柱操作性能差等问题,大部分研究工作均停留在实验室和冷实验模拟阶段。溶剂萃取法具有生产率大、回产率高、生产成本低、操作简便和易于远距离连续作业等优点,容易实现工业应用的连续自动化操作。因此,溶剂萃取法被国际同行一致公认是优先选取的高放废液分离处理技术。

GUTSCHE^[27]最早报道了杯芳烃冠醚结构,用以描述苯酚-甲醛缩聚的大环系列物质。近年来,法国、荷兰、美国和中国的研究者^[4]使用杯芳烃冠醚从高放废液中提取铯的过程中,发现25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6化合物作为萃取剂,正辛醇作为稀释剂时,在1~4 mol/L HNO₃体系下,具有较好的萃取性能;清华大学核研院进行了杯芳烃冠醚化合物合成方法改进工作的研究^[28-30],但报道的合成方法中,大多数中间体需要使用耗时费力的柱层析操作,这虽然保证了中间体及产物的纯度,但产物纯化方式操作困难,合成成本大大提高,不利于工业化生产。2007年,清华大学陈靖课题组^[31]通过工业常用的结晶和蒸馏的方法,改进了25,27-二(正丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6化合物合成工艺中各中间体及产物的纯化方法,但没有报道各中间体及产物纯化后的纯度,并且杯芳烃冠醚连接的取代基也不同(正丙氧基)。

本研究根据文献^[31]报道的合成路线,通过7步

反应合成了25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6化合物,通过浅析各步反应原料、产物、催化剂以及溶剂的性质,给出了适用于各反应较优的纯化方式。通过核磁共振氢谱保证了各中间体无明显的杂质峰,通过核磁共振氢谱、元素分析和液相色谱保证了最终产物25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6化合物的含量能达到99%以上。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HWCL-3S型集热式恒温磁力搅拌仪(郑州长城科工贸有限公司);R3001型电动升降旋转蒸发器(郑州长城科工贸有限公司);PTHW型智能电热套(郑州荣翔仪器有限公司);2XZ型旋片式真空泵(上海良邦泵阀有限公司);SHZ-D(III)型台式循环水式真空泵(巩义予华有限公司);Ascend型核磁共振仪(BRUKER公司);QUATTRO PREMIER XE型三重四级杆液质联用仪(WATERS公司);FLASHSMART型元素分析仪(赛默飞公司)。

对叔丁基苯酚(≥99%)、甲醛溶液(37%)、碘代异丙烷(≥99%)、三乙二醇(≥99%)、二氯亚砷(≥99%)、对甲苯磺酰氯(≥99%),均购自阿拉丁化学有限公司;无水氯化铝(≥99%,北京化工厂);乙二醇(≥98%,北京百灵威化学科技有限公司);氢氧化钠(NaOH)、碳酸钾(K₂CO₃)、无水硫酸镁(MgSO₄)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、氢氧化钾(KOH)、碳酸铯(Cs₂CO₃)、二苯醚、乙酸乙酯、冰醋酸、二甲苯、盐酸、二氯甲烷、甲醇、无水乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、石油醚等均为市售分析纯。

1 合成

(1) 二氯代三甘醇的合成^[28,31]

图1为二氯代三甘醇的合成路线。在装有回流冷凝管和尾气吸收装置的三口瓶中加入64.3 g三乙二醇,然后加入6滴DMF作为催化剂催化反应,控制温度为60℃,在搅拌条件下缓慢加入253.2 g二氯亚砷,溶液由无色透明变为黄色,并产生大量气泡。滴加完毕后,将温度升高至108℃,回流2 h,停止反应。反应液用体积比为1:1的二氯甲烷和饱和NaHCO₃溶液(3×50 mL)萃取,有机相用水洗至中性后常压蒸出溶剂。然后使用油泵

进行减压蒸馏,收集 135 ℃ 的馏分,得到二氯代三甘醇浅黄色液体,产率 78%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.719~3.748(t, $J=5.6$ Hz, 4H), 3.654(s, 4H), 3.593~3.622(t, $J=5.6$ Hz, 4H)。

(2) 五甘醇的合成^[28,31]

图 2 为五甘醇的合成路线。在装有回流冷凝管的三口瓶中加入 15.6 g KOH, 然后加入 120 mL 乙二醇和 21.6 g 二氯代三甘醇。在氩气保护下,将温度升高至 130 ℃, 溶液颜色由淡黄色逐渐加深, 最后变为深红色, 回流搅拌 36 h 后, 停止反应。冷却至室温后将反应混合物过滤, 然后使用油泵进行减压蒸馏, 蒸出过量的乙二醇, 得到五甘醇黄色油状液体, 产率 88%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.638~3.653(m, 4H), 3.585~3.606(m, 12H), 3.528~3.543(m, 4H)。

(3) 五甘醇二对甲苯磺酸酯的合成^[28,31]

图 3 为五甘醇二对甲苯磺酸酯的合成路线。将 4.0 g 五甘醇加入到三口瓶中, 并用 44 mL THF 溶解, 然后将 2.8 g NaOH 溶解于 44 mL 水中, 加入

到三口瓶中, 开启搅拌, 用冰水浴将反应体系降至 0 ℃。取 6.7 g 对甲苯磺酰氯溶于 43 mL THF 后装入恒压滴液漏斗中, 在 0 ℃ 下缓慢将对甲苯磺酰氯-THF 溶液滴入三口瓶中, 滴毕, 室温下搅拌过夜。反应完成后, 分离水相, 用 100 mL 乙酸乙酯萃取水相 1 次, 合并有机相, 将有机相旋干后加入 100 mL 乙酸乙酯, 用 100 mL 饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水 MgSO_4 干燥后蒸干溶剂, 经过柱层析纯化, 得到五甘醇二对甲苯磺酸酯浅黄色油状液体, 产率 63%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.774~7.795(m, 4H), 7.300~7.351(m, 4H), 4.136~4.160(m, 4H), 3.662~3.686(m, 4H), 3.571~3.594(m, 12H), 2.372(s, 6H)。

(4) 对叔丁基杯[4]芳烃的合成^[28,31]

图 4 为对叔丁基杯[4]芳烃的合成路线。在装有回流冷凝管和机械搅拌的三口瓶中加入 37 mL 37%(质量分数)的甲醛溶液和 40.0 g 对叔丁基苯酚, 在氩气保护下, 边搅拌边升温, 在固体溶解后加入 0.4 g NaOH(用少量水溶解), 升温至

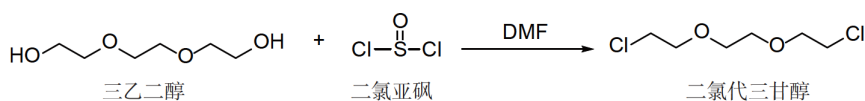


图 1 二氯代三甘醇的合成路线^[28,31]

Figure 1 Synthetic route of 1,2-bis(2-chloroethoxy) ethane



图 2 五甘醇的合成路线^[28,31]

Figure 2 Synthetic route of 3,6,9,12-tetraoxatetradecane-1,14-diol

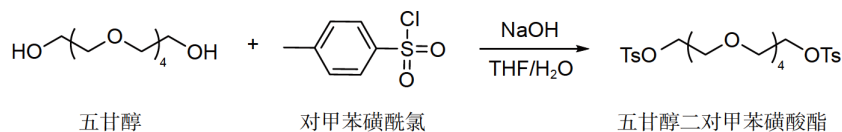


图 3 五甘醇二对甲苯磺酸酯的合成路线^[28,31]

Figure 3 Synthetic route of 3,6,9,12-tetraoxatetradecane-1,14-diyl bis(4-methylbenzenesulfonate)

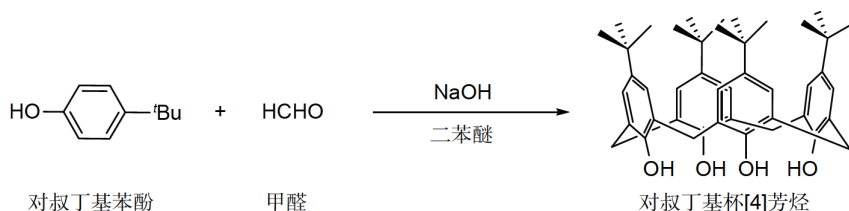


图 4 对叔丁基杯[4]芳烃的合成路线^[28,31]

Figure 4 Synthetic route of 4-tert-butylcalix[4]arene

95 ℃, 回流 15 min 后, 在 100~105 ℃ 保温下反应 2 h。然后在三口瓶中加入 240 mL 预加热到 70 ℃ 的二苯醚, 并把回流装置更换为蒸馏装置, 缓慢升高温度至 200 ℃, 将体系中的水完全蒸出后, 换回回流装置, 迅速将温度升高至 245 ℃, 继续回流反应 2 h 后停止反应。溶液冷却至室温后加入 200 mL 乙酸乙酯, 搅拌 30 min 后, 过夜静置, 有大量白色沉淀析出。抽滤后用体积比为 1:1 的乙酸乙酯和冰醋酸混合物洗涤固体 3~5 次 (每次 100 mL), 得到掺杂少量黄色或黑色的白色固体。最后用甲苯作溶剂重结晶, 待白色固体基本溶解后趁热过滤, 滤液静置冷却结晶, 得到对叔丁基杯[4]芳烃, 白色固体, 产率 40%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.382(s, 4H), 7.086~7.297(m, 8H), 4.274~4.308(m, 4H), 3.514~3.548(m, 4H), 1.245(s, 36H)。

(5) 脱叔丁基杯[4]芳烃的合成^[28,31]

图 5 为脱叔丁基杯[4]芳烃的合成路线。在三口瓶中加入 2.2 g 对叔丁基杯[4]芳烃, 在搅拌条件下加入 21 mL 二甲苯和 1.5 g 苯酚, 然后迅速加入 2.7 g 无水氯化铝, 室温反应 2 h。反应完毕后加入 34 mL 0.2 mol/L 的稀盐酸使反应体系充分水解至溶液变澄清, 使用分液漏斗分出上层有机相, 水洗至中性后用无水 MgSO_4 干燥, 然后蒸出大部分溶剂后, 在体系中加入 5 mL 甲醇, 有大量白色固体析出, 抽滤后真空干燥得到脱叔丁基杯[4]芳烃, 白色固体, 产率 55%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ : 10.244(s, 4H), 7.085~7.104(m, 8H), 6.750~6.788(m, 4H), 4.296(s, 4H), 3.588(s, 4H)。

(6) 25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃的合成^[28,31]

图 6 为 25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃的合成路线。在装有回流冷凝管的三口瓶中加入 5.1 g 脱叔丁基杯[4]芳烃和 7.2 g K_2CO_3 , 然后加入 100 mL 新蒸的无水乙腈, 在搅拌条件下加入 4 mL 碘代异丙烷, 在氩气保护下, 升温至微沸, 回流过夜。反应完毕后将溶液降至室温蒸出溶剂乙腈, 然后用 100 mL 二氯甲烷和 100 mL 水萃取反应物 1 次, 有机相用 100 mL 1 mol/L 的稀盐酸洗涤 1 次, 再用饱和食盐水 (2×100 mL) 洗涤至中性, 用无水 MgSO_4 干燥后旋干溶剂得到 25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃的粗产物。用乙腈进行重结晶得到 25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃, 白色固体, 产率 41%; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.257(s, 2H), 7.093~7.112(m, 4H), 6.997~7.016(m, 4H), 6.785~6.823(m, 2H), 6.682~6.719(m, 2H), 4.377~4.454(m, 6H), 3.414~3.447(m, 4H), 1.587~1.603(m, 12H)。

(7) 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6的合成^[28,31]

图 7 为 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6的合成路线。在装有磁力搅拌和回流冷凝管的三口瓶中依次加入 2.0 g 25,27-二(异丙氧基)

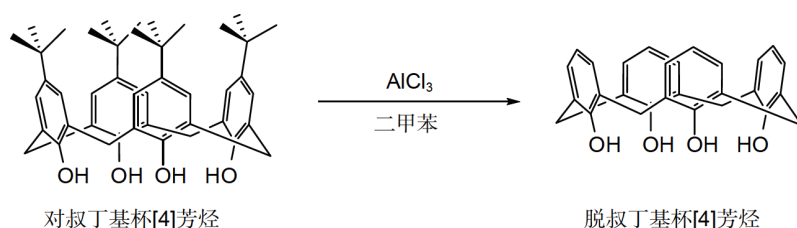


图 5 脱叔丁基杯[4]芳烃的合成路线^[28,31]

Figure 5 Synthetic route of calix[4]arene

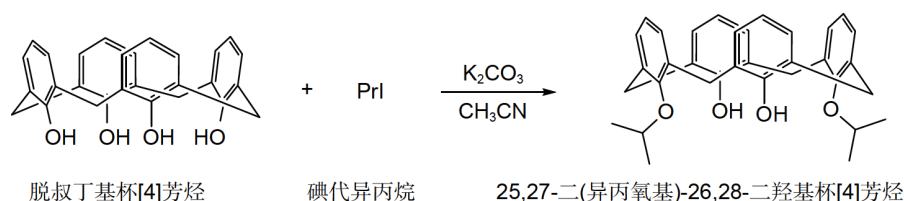


图 6 25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃的合成路线^[28,31]

Figure 6 Synthetic route of 25,27-bis(isopropoxy)-26,28-bis(hydroxy) calix[4]arene

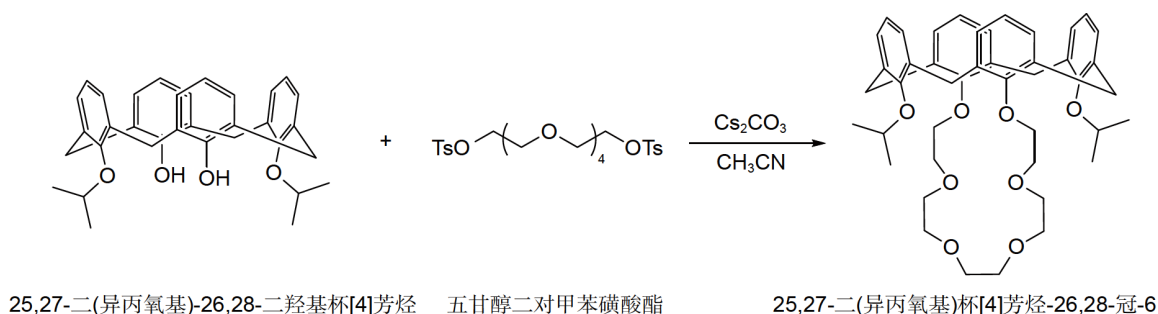


图7 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6的合成路线

Figure 7 Synthetic route of 25,27-bis(isopropoxy) calix[4]-26,28-crown-6

基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃, 2.2 g 五甘醇二对甲苯磺酸酯, 4.7 g Cs_2CO_3 和 233 mL 乙腈。在搅拌条件下, 迅速升温至回流状态, 反应 20 h 后停止反应, 冷却至室温, 减压蒸出溶剂乙腈, 用 100 mL 二氯甲烷和 100 mL 水萃取反应物 2 次, 有机相用 100 mL 1 mol/L 的稀盐酸洗涤 1 次, 再用饱和食盐水 100 mL 洗涤至中性, 用无水 MgSO_4 干燥后旋干溶剂得到 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 的粗产物。最后将粗产物用甲醇加热溶解至无有色杂质, 趁热过滤, 收集滤饼和滤液中析出的固体, 合并后再用石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行重结晶, 得到 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物, 白色固体, 产率 30%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.050~7.104(m, 8H), 6.815~6.862(m, 4H), 4.236~4.296(m, 2H), 3.758~3.876(m, 12H), 3.695~3.718(m, 4H), 3.553~3.565(m, 4H), 3.477~3.542(m, 4H), 3.351~3.382(m, 4H), 0.937~0.952(m, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 156.9, 154.9, 134.7, 133.7, 130.5, 129.9, 122.1, 121.8, 77.6, 77.2, 76.9, 71.4, 71.3, 71.1, 70.7, 70.1, 69.5, 39.0, 22.0。

2 结果与讨论

由于原料的纯度, 反应过程的可逆性, 副反应以及温度、压力、湿度和溶剂等反应条件的影响, 反应所得产物的纯度都不可能为 100%。为了得到高纯度的目标化合物, 必须从源头来纯化各目标中间体。这不仅可以提高各反应步骤的产率, 同时可以简化每一步的纯化过程。因此, 在有机合成中, 目标化合物的纯化是至关重要的。常用有机化合物纯化的方法有过滤、重结晶、柱层析和蒸馏等操作。虽然柱层析具有高的理论塔板数, 可

以得到高纯度的目标产物, 但相对于过滤、重结晶和蒸馏操作, 每次处理量小, 消耗的时间长。因此在工业生产中, 常选择过滤、重结晶和蒸馏操作。

2.1 二氯代三甘醇的纯化与表征

在二氯代三甘醇的合成过程中, 由于所使用的原料三乙二醇和二氯亚砷在常温常压下都是液态, 反应产物二氯代三甘醇也是液态, 因此在常温常压下很难使用重结晶的方法将原料与产物分开。首先, 使用的原料三乙二醇和二氯亚砷以及催化剂 DMF 都可以溶于有机溶剂, 也可以与任意比例的水互溶, 而二氯代三甘醇不溶于水, 因此可以用有机溶剂和水的混合溶液, 将二氯代三甘醇与大多数的原料三乙二醇、二氯亚砷的水解产物以及催化剂 DMF 分离。其次, 由于三乙二醇分子间具有氢键, 沸点比二氯代三甘醇高, 因此可以通过减压蒸馏的方法将二氯代三甘醇率先蒸馏出来。经 ^1H NMR 表征, 蒸馏出的二氯代三甘醇谱图中没有杂质峰。

2.2 五甘醇的纯化与表征

在五甘醇的合成中, 使用的原料是二氯代三甘醇, 催化剂是 KOH, 溶剂是乙二醇。由于 KOH 不溶于乙二醇, 因此在反应完成时, 先通过抽滤除去固体 KOH。其次原料二氯代三甘醇和产物五甘醇在常温常压下都是液态, 因此很难用重结晶的方法将原料和产物分开。然而相比于乙二醇和二氯代三甘醇, 五甘醇分子间不仅具有氢键, 而且具有更大的分子量, 因此五甘醇的沸点更高。通过减压蒸馏蒸出乙二醇和二氯代三甘醇, 就可获得五甘醇。经 ^1H NMR 表征, 获得的五甘醇谱图中没有杂质峰。

2.3 五甘醇二对甲苯磺酸酯的纯化与表征

在五甘醇二对甲苯磺酸酯的合成中,原料五甘醇和产物五甘醇二对甲苯磺酸酯在常温常压下都是液态化合物,因此通过重结晶很难把原料和产物分开。同时原料五甘醇和产物五甘醇二对甲苯磺酸酯的沸点也很高,很难通过减压蒸馏将其蒸出。其次,在该反应中原料对甲苯磺酰氯在水中可以发生水解反应,五甘醇也有可能只与一分子的对甲苯磺酰氯反应,因此在反应过程中存在两个副反应,在反应结束后通过薄层色谱检测发现,有两个产物点,证明反应过程中发生了副反应。因此,很难通过重结晶和减压蒸馏将五甘醇二对甲苯磺酸酯和杂质分离,必须通过柱层析法进行分离。通过柱层析分离得到五甘醇二对甲苯磺酸酯,经 ^1H NMR 表征,谱图中没有杂质峰。

2.4 对叔丁基杯[4]芳烃的纯化与表征

在对叔丁基杯[4]芳烃的合成中,使用的原料为对叔丁基苯酚和甲醛溶液,可以溶解在常用的溶剂(如二氯甲烷、乙酸乙酯和甲苯等)中,使用的催化剂为 NaOH,可以溶解在水中,二苯醚沸点相对较低,很容易通过蒸馏除去,而对叔丁基杯[4]芳烃不溶于大部分有机溶剂,微溶于氯仿和甲苯中。看似对叔丁基杯[4]芳烃可以很容易通过过滤的方法进行纯化,但是由于反应过程中反应温

度高,很容易发生副反应,因此反应完毕后直接得到的固体中掺杂着黄色的杂质。当 3 g 粗产品加入到 75 mL 氯仿中进行重结晶时,在加热回流状态下只溶解了少部分固体,因此使用氯仿很难用重结晶的方法将杂质与产物分离。当 3 g 粗产品加入到 75 mL 甲苯中进行重结晶时,在加热回流状态下大部分白色固体已溶解,黄色杂质基本没有溶解,趁热过滤后,黄色杂质在滤饼中,滤液冷却结晶得到白色的固体。图 8 是对叔丁基杯[4]芳烃化合物的 ^1H NMR 谱图,相对于从阿拉丁购买的样品,使用甲苯重结晶后的样品,在 δ 2.312 和 δ 7.134 左右具有两个小的杂质峰,这可能是样品烘干时间过短,未将甲苯除尽所致。虽然使用甲苯重结晶有微量甲苯残留,但从后续反应来看,残留的甲苯对反应无影响。因此,选择甲苯进行重结晶。

2.5 脱叔丁基杯[4]芳烃的纯化与表征

在脱叔丁基杯[4]芳烃的合成中,使用的原料是对叔丁基杯[4]芳烃,催化剂是无水氯化铝,溶剂是二甲苯。无水氯化铝可以通过加水进行水解除去,二甲苯可以通过减压蒸馏除去。由于无水氯化铝更容易去除,因此可以加入过量的氯化铝使得原料对叔丁基杯[4]芳烃完全反应。当去除无水氯化铝和大量二甲苯后发现,有机相还为澄清溶液,这说明产物脱叔丁基杯[4]芳烃是溶解于

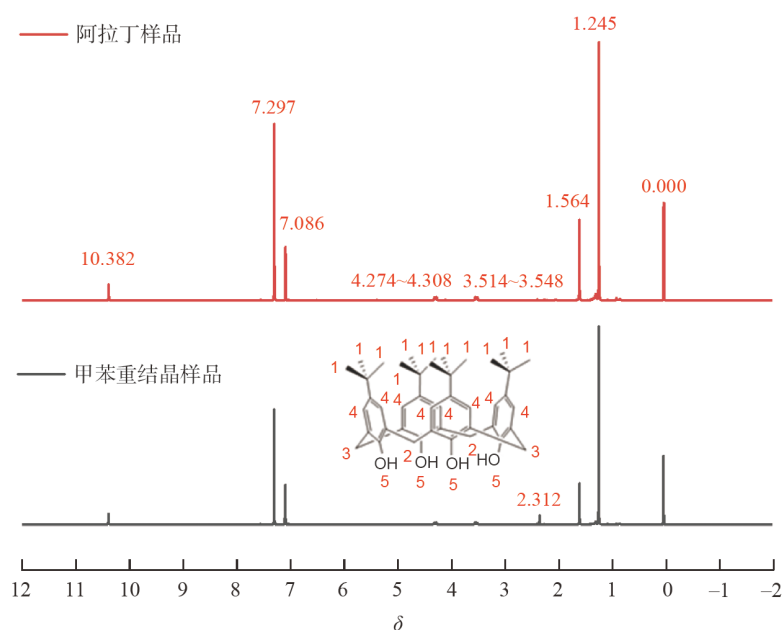


图 8 对叔丁基杯[4]芳烃的核磁氢谱图

Figure 8 ^1H NMR spectra of the 4-tert-butylcalix[4]arene

二甲苯的。研究发现,脱叔丁基杯[4]芳烃是微溶于甲醇的,当在澄清溶液中加入甲醇后,有大量固体析出,抽滤得到脱叔丁基杯[4]芳烃化合物。如图9是脱叔丁基杯[4]芳烃的 ^1H NMR谱图,从甲醇中析出的样品与阿拉丁购买的样品谱图相似,没有其它杂质峰。同时, δ 2.312处的杂质峰消失,进一步说明了对叔丁基杯[4]芳烃残留的杂质峰对后续反应无影响。

2.6 25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃的纯化与表征

在25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃的合成中,原料为脱叔丁基杯[4]芳烃和碘代异丙烷。由于碘代异丙烷对水敏感,在反应完毕后,加入水可以使碘代异丙烷水解为异丙醇,异丙醇与水互溶,可以很容易除去。使用的催化剂 K_2CO_3 可以在反应完毕直接过滤除去,也可以用水溶解后除去。研究发现,脱叔丁基杯[4]芳烃和25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃在乙腈中的溶解度不同,当反应完毕,除去 K_2CO_3 和碘代异丙烷之后,旋干溶剂得到的粗产品可以通过乙腈重结晶进行纯化。通过乙腈重结晶得到的25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃,经 ^1H NMR表征,谱图中没有杂质峰。

2.7 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6的纯化与表征

在25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6的合成中,原料25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃和五甘醇二对甲苯磺酸酯的极性与产物相似,相互之间的分离具有一定的难度。同时,在反应过程中存在1分子的五甘醇二对甲苯磺酸酯与两分子25,27-二(异丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃反应的副反应。因此,在反应结束时,通过薄层色谱法检测发现1个主产物点,3个杂质点,这进一步加大了产物的纯化难度。通过研究发现,杂质可以溶解于甲醇中,而产物25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6微溶于甲醇,因此通过甲醇重结晶进行纯化。通过甲醇重结晶得到的25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6,经 ^1H NMR表征,谱图中没有杂质峰。

为了使产品纯度更高,满足应用要求,通过石油醚和乙酸乙酯的混合溶液进行重结晶,进一步通过元素分析和液相色谱进行了纯度测试。如表1所示,元素分析中碳含量的平均值,氢含量的平均值以及碳含量与氢含量比值的平均值均与理论值相近。如表2所示,液相色谱中共有3种化合物,其中25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6化合物含量>99%。

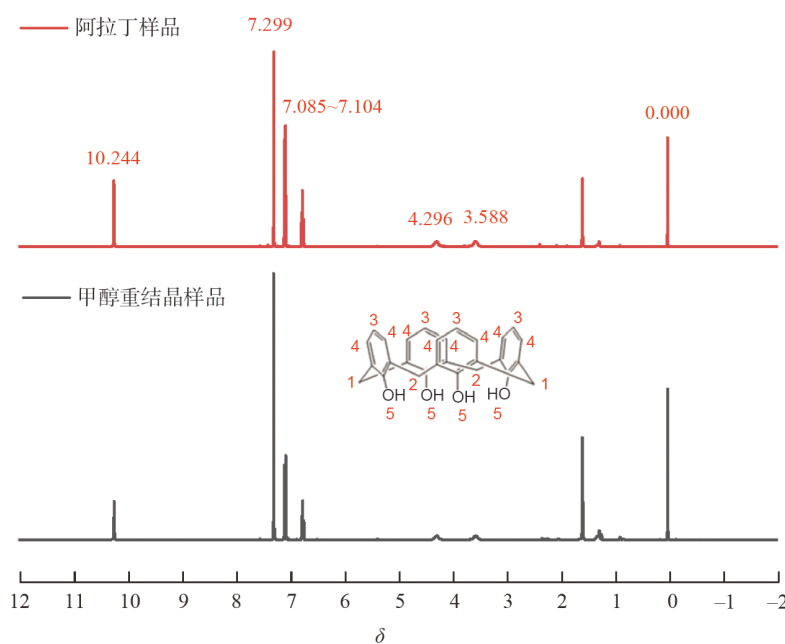


图9 脱叔丁基杯[4]芳烃的核磁氢谱图

Figure 9 ^1H NMR spectra of the calix[4]arene

表 1 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物元素分析结果
Table 1 Elemental analysis results of 25,27-bis(isopropoxy) calix[4]-26,28-crown-6

项目	测试量/mg, 反应时间/s	C/%	H/%	C/H
样品 1	2 mg/70 s	74.49	7.64	9.7521
样品 2	2 mg/70 s	74.26	7.68	9.6693
样品 3	2 mg/70 s	74.39	7.65	9.7242
样品元素含量平均值	—	74.38	7.66	9.7152
样品元素含量理论值	—	74.34	7.66	9.7050

表 2 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物液相色谱分析结果
Table 2 Liquid chromatographic results of 25,27-bis(isopropoxy) calix[4]-26,28-crown-6

化合物	保留时间/min	含量/%	峰面积/(mAu·min)	峰高/mAu	分离度	拖尾因子
25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠	4.855	99.051	156.993	789.380	3.508	2.140
杂质 1	5.830	0.152	0.241	2.002	10.871	0.909
杂质 2	8.542	0.797	1.263	7.142	0.000	0.990

3 结论

本文通过 7 步反应合成了 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物。通过浅析各步反应原料、产物、催化剂以及溶剂的性质,优化了各反应产物的纯化过程,所有中间体产物的¹H NMR 无明显的杂质峰。经液相色谱检测, 25,27-二(异丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 化合物的含量能达到 99% 以上。该反应既避免了中间体杂质对后续反应的影响,也使得最终产物纯度满足其应用需求。

参考文献

[1] 智研咨询. 2022-2028年中国核电机组行业市场深度分析及投资前景展望报告[R]. 北京: 北京智研咨询有限责任公司, 2021.
(ZHIYAN CONSULTIN. 2022-2028 China nuclear power unit industry market in-depth analysis and investment prospects report[R]. Beijing: Beijing Zhiyan Consulting Co., LTD., 2021.)

[2] IAEA-NEA. International status and prospects for nuclear power 2021[R]. Vienna: OECD Nuclear Energy Agency, 2021.

[3] 张华明, 李兴亮, 杨玉山. 裂变放射性核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs分离的研究进展[J]. 同位素, 2009, 22(4): 10.
(ZHANG H M, LI X L, YANG Y S. Research progress on separation of fission radionuclides ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs[J]. Isotope, 2009, 22(4): 10.)

[4] 王建晨, 陈靖. 我国高放废液中铯分离研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(1): 14.
(WANG J C, CHEN J. Research progress of cesium separation from high level waste liquid in China[J]. Nucl Chem Radio, 2019, 41(1): 14.)

[5] 李长和. 从高放废液中除去(回收)¹³⁷Cs和⁹⁰Sr[J]. 核科学与工程, 1994, 14(1): 86-92.
(LI C H. Removal(recovery) of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from high level waste liquid[J]. Nuclear science and engineering, 1994, 14(1): 86-92.)

[6] CASARCI M, GASPARINI G M, GROSSI G, *et al.* Actinide recovery from radioactive liquid wastes by CMPO[J]. Journal of the Less Common Metals, 1989, 149(1): 297-303.

[7] TODD T A, BREWER K N, HERBST R S, *et al.* Partitioning of radionuclides from idaho chemical processing plant acidic waste using russian solvent extraction technologies[C]. Melbourne, Australia: ISEC, 1996.

[8] SHULER R G, BOWERS C V, SMITH J E, *et al.* The extraction of cesium and strontium from acidic high activity nuclear waste using a PUREX process compatible organic extractant[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1985, 3(5): 567-604.

[9] SACHLEBEN R A, DENG Y, BAILEY D R, *et al.* Ring-size and substituent effects in the solvent extraction of alkali metal nitrates by crown ethers in 1,2-dichloroethane and 1-octanol[J]. Solvent extraction and ion exchange, 1996, 14(6).

[10] DIETZ M L, HORWITZ E P, SMITH J E, *et al.* The extraction of cesium and strontium from acidic high activity nuclear waste using a PUREX process compatible organic extractant[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1985, 3(5): 567-604.

[11] HORWITZ E P, DIETZ M L, JENSEN M P. A combined cesium-strontium extraction/recovery process[C]. Melbourne, Australia: ISEC, 1996: 1285-1290.

[12] LAWRENCE W E, KURATH D E. Preliminary survey of separations technology applicable to the

- pretreatment of hanford tank waste: PNL-9426[R]. Richland: Pacific Northwest Laboratories, 2000.
- [13] LAW J D, HERBST R S, TODD T A, *et al.* Demonstration of a universal solvent extraction process for the separation of actinides, cesium, and strontium from actual acidic tank waste at the idaho national engineering and environmental laboratory [C]. Jackson Hole, Wyoming: American Nuclear Society, 1999.
- [14] DOZOL J F, LAMARE V, SIMON N, *et al.* New calix(4) arene crown for the selective extraction of cesium[C]. Yokohama, Japan: PNC and JAERI, 1997.
- [15] DOZOL J F, SIMON N, LAMARE V, *et al.* A solution, for cesium removal from high-salinity acidic or alkaline liquid waste: The crown calix[4] arenes[J]. Separation science and technology, 1999, **34**(6-7): 877-909.
- [16] DOZOL J F, ROUQUETTE H, EYMARD S, *et al.* Extraction and transport of radioactive cations through SLMs with functionalized calixarenes[C]. Melbourne, Australia: ISEC, 1996.
- [17] 王秋萍, 宋崇立, 姜长印, 等. 除Cs用无机离子交换剂的筛选[J]. 离子交换与吸附, 2000, **16**(3): 225-233. (WANG Q P, SONG C L, JIANG C Y, *et al.* Screening of inorganic ion exchangers for Cs removal[J]. Ion Exch Ads, 2000, **16**(3): 225-233.)
- [18] BAETSLE L H. Technology and role of Cs and Sr separation in disposal strategy of high level waste. Proceedings of a technical committee meeting on inorganic ion exchangers and adsorbents for chemical processing in the nuclear fuel cycle organized by IAEA[C]. Vienna: IAEA, 1984.
- [19] LENTO J, HARJULA R. Separation of cesium from nuclear waste solutions with hexacyanoferrate and ammonium phosphomolybdate[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1987, **5**(2): 343-352.
- [20] BARON P. TRUEX/SREX demonstration: DE99002620 [R]. Washington: DOE office of science and technology, 1999.
- [21] 田国新. 新型有机-无机复合交换材料的合成及性能的研究[D]. 北京: 北京师范大学, 1994. (TIAN G X. Study on synthesis and properties of novel organic-inorganic composite exchange materials[D]. Beijing: Beijing Normal University, 1994.)
- [22] 田国新, 翁皓珉. 粒状十二磷钼酸铵结晶的合成及对Cs⁺的交换性能研究[J]. 离子交换与吸附, 1996, **12**(2): 149-153. (TIAN G X, WENG H M. Synthesis of granular ammonium dodecaphosphoromolybdate crystals and study on the exchange properties of Cs⁺[J]. Ion Exch Ads, 1996, **12**(2): 149-153.)
- [23] ANTHONY R G, PHILIP C V, DOSCH R G. Preparation of crystalline titanate catalyst supports having layered structures by mixing titaniumcontg cpd with alkali metal hydroxide, tetra: Alkyl: Ammonium halide and tetra: Methyl: Ammonium hydroxide at above room temp[P]. US 5177045-A, 1993.
- [24] ANTHONY R G, PHILIP C V, DOSCH R G. Selective adsorption and ion exchange of metal cations and anions with silico-titanates and layered titanates [J]. Waste Management, 1993, **6**(13): 503-512.
- [25] ANTHONY R G, DOSCH R G, GU D, *et al.* Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, **33**(11): 2702-2705.
- [26] MARSH S F, SVITRA Z V, BOWEN S M. Distributions of 14 elements on 60 selected absorbers from two simulant solutions(acid-dissolved sludge and alkaline supernate)for Hanford HLW Tank 102-SY: LA-12654[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1994.
- [27] GUTSCHE C D, MUTHUKRISHNAN R, CALIX-ARENES I. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1978, **43**(25): 4905-4906.
- [28] 朱晓文, 童利斌, 王建晨. 新型萃取剂杯[4]冠-6的合成与表征[J]. 有机化学, 2003, **23**(7): 662-665. (ZHU X W, TONG L B, WANG J C. Synthesis and characterization of a new extractant cup[4] crown-6 [J]. Chin J Org Chem, 2003, **23**(7): 662-665.)
- [29] 童立斌. 杯冠化合物的制备及其对酸性废液中¹³⁷Cs的萃取性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2000. (TONG L B. Preparation of cup-crown compounds and their extraction properties for ¹³⁷Cs from acidic waste liquid[D]. Beijing: Tsinghua University, 2000.)
- [30] 高建勋, 王建晨, 宋崇立. 杯芳冠醚合成方法的改进[J]. 核化学与放射化学, 2003, **25**(3): 185-192. (GAO J X, WANG J C, SONG C L. Improvement of synthesis method of calixcrown[J]. Nucl Chem Radio, 2003, **25**(3): 185-192.)
- [31] 王海荣, 张平, 王春苗, 等. 杯芳冠醚合成工艺改进[J]. 核化学与放射化学, 2007, **29**(1): 48-52. (WANG H R, ZHANG P, WANG C M, *et al.* Improved synthesis technology of calixcrown[J]. Nucl Chem Radio, 2007, **29**(1): 48-52.)