

# 4,13-二硫杂苯并-18-冠-6的合成及 对 Ag<sup>+</sup>的选择性萃取

田欢, 张梦龙, 王莉莎, 童碧海, 赵卓

(安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243032)

**摘要** 以邻苯二酚为原料, 经酯化、还原及亲核取代反应合成了4,13-二硫杂苯并-18-冠-6(DSB18C6); 采用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)和X射线单晶衍射分析对化合物进行了结构表征; 采用溶剂萃取法考察了其银离子选择键合行为. 结果表明, 该类冠醚对Ag<sup>+</sup>表现出很高的萃取性能和选择性, 在多种离子(Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>)共存的复杂体系中, DSB18C6对Ag<sup>+</sup>的萃取效率高达95%.

**关键词** 冠醚合成; 晶体结构; 选择性识别

**中图分类号** O621 **文献标志码** A

银作为性质优良的贵金属之一, 被广泛应用在医药、电镀和感光等领域. 目前, 过度的矿山开采、城市工业废水(如影像业和电镀废水等)排放使银以单质或多种化合态形式进入到自然环境中, 导致水生系统及人类健康等受到严重威胁, 也造成银的流失浪费. 因此, 对含银废液进行处理并回收银具有重要意义. 目前, 含银废液的处理回收方法较多<sup>[1]</sup>, 主要有沉淀法、电解法<sup>[2]</sup>、还原取代法<sup>[3]</sup>、离子交换法<sup>[4]</sup>、吸附法和萃取法等. 由于含银废液成分复杂、杂质离子多且银离子浓度较低, 采用沉淀法、电解法或还原取代法回收时存在选择性差、杂质离子干扰严重等问题. 虽然, 离子交换法、吸附法和萃取法在处理低浓度含银废液方面有较好的应用前景, 但目前针对银离子回收的高效离子交换树脂、吸附剂和萃取剂还很少.

冠醚是一类含有[—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—]基元的环状化合物, 近30年来, 随着超分子化学的迅速发展, 众多的大环化合物被设计合成<sup>[5,6]</sup>. 冠醚结构灵活多样且可调, 通过对其结构进行改造, 可对不同金属离子表现出不同的络合能力. 因此, 以冠醚为基础, 可能设计出对Ag<sup>+</sup>具有较好选择性的衍生物, 从而用于含银废水的处理, 实现银的高效回收. 张志远等<sup>[7]</sup>将二环己基18-冠-6作为萃取剂对淮东煤水洗液中非Na<sup>+</sup>进行选择性萃取, 萃取率达79.58%. 张衡益等<sup>[8]</sup>合成了1种含硫、硒杂环的苯并15-冠-5, 发现其对苦味酸银有较高的萃取能力和配位选择性. 段中余等<sup>[9]</sup>合成了1种芳香桥式双(苯并氮杂-15-冠-5), 对Ag<sup>+</sup>的萃取率达75.62%. 可见, 冠醚衍生物对金属离子具有较强的配位能力, 并且对Ag<sup>+</sup>的亲合力较强, 但目前开发的冠醚衍生物在对Ag<sup>+</sup>的配位能力和选择性方面尚需进一步加强.

本文针对Ag<sup>+</sup>的特性, 基于分子设计的方法设计合成了1种具有较强Ag<sup>+</sup>选择性络合能力的冠醚衍生物4,13-二硫杂苯并-18-冠-6(DSB18C6), 并考察了其在复杂体系下对Ag<sup>+</sup>的选择性萃取能力.

## 1 DSB18C6的分子结构设计

冠醚对金属离子的配位作用主要基于孔径效应, 即当冠醚中氧环形成的腔穴尺寸与金属离子直径相当时, 二者会以离子-偶极静电作用形成稳定配合物<sup>[10]</sup>, 如18-冠-6(孔径0.260~0.320 nm)可与K<sup>+</sup>形成稳定配合物<sup>[11,12]</sup>, 15-冠-5(孔径0.270 nm)对Li<sup>+</sup>的选择性萃取能力较强<sup>[13,14]</sup>, 而21-冠-7(孔径0.340~0.430 nm)对Cs<sup>+</sup>的选择性最强<sup>[15]</sup>. 同时, 冠醚环中氧原子的数量和碱性、金属离子的酸碱性及

收稿日期: 2017-11-24. 网络出版日期: 2018-05-14.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51574003, U1703130, 21572001)资助.

联系人简介: 赵卓, 男, 博士, 副教授, 主要从事大环冠醚聚合物选择性吸附深度除铊研究. E-mail: zhaozhuo1018@163.com

环的灵活性等因素对其与金属离子的配位有也重要影响,甚至在某些情况下比孔径效应更具决定性<sup>[16]</sup>.如在冠醚环中引入硫原子,因其能增强偶极-诱导相互作用而表现出对软离子(如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ )的高离子选择键合作用<sup>[17,18]</sup>.本文基于  $\text{Ag}^+$  的特性以及冠醚与金属离子的配位特性,设计了预期对  $\text{Ag}^+$  选择性配位能力较强的冠醚衍生物 4,13-硫杂苯并 18-冠-6 (DSB18C6). DSB18C6 对  $\text{Ag}^+$  具有较强选择性络合能力的原因在于:(1)符合孔径效应.银离子直径为 0.226 nm,而 18-冠-6 腔穴尺寸为 0.260~0.320 nm,两者尺寸匹配,可形成稳定的配合物;(2)在冠醚环上引入硫原子可增强对  $\text{Ag}^+$  的选择性.根据软硬酸碱理论,含硫配体为软碱,对软酸类离子(如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ )有强烈配位能力<sup>[17]</sup>,因此在冠醚环中引入硫原子将显著增强对  $\text{Ag}^+$  的络合能力.虽然,其它金属离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ )可能也对含硫配体有一定的配位能力,但因其半径过小,而与位于大环中的硫原子作用力较弱;碱金属如  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  均属硬酸,与含硫配体作用力也较弱.因此,即使废水中存在这些离子,也不会影响对  $\text{Ag}^+$  的选择性识别.

## 2 实验部分

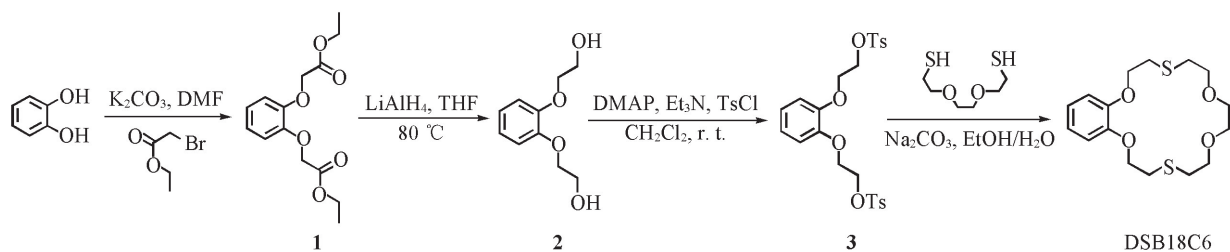
### 2.1 试剂与仪器

邻苯二酚、溴乙酸乙酯、四氢化铝锂、对甲基苯磺酰氯、3,6-二硫杂-1,8 辛二醇、三乙胺、4-二甲氨基吡啶、甲苯、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、氯代氯仿及无水乙醇均为萨恩化学技术(上海)有限公司生产的分析纯试剂,必要时均经过干燥和纯化处理.

AVANCE400 型(400 MHz)核磁共振仪和 SMART APEX II 型 X 射线单晶衍射仪,瑞士 Bruker 公司; CL4A 型磁力加热搅拌器和 SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司; RE52-2 型旋转蒸发仪和 WFH-204B 型手提式紫外分析仪,上海沪西分析仪器厂有限公司.

### 2.2 合成

DSB18C6 的合成路线如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Synthetic routes of DSB18C6

2.2.1 2,2'-[1,2-亚苯基双(氧)]二乙酸二乙酯(**1**)的合成 将干燥的 100 mL 三口圆底烧瓶用氮气吹扫后,加入溶有邻苯二酚(0.5 g, 4.5 mmol)的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(10 mL)溶液并加入无水碳酸钾(0.7 g, 5.1 mmol),搅拌 10 min 后加入 1.6 mL 溴乙酸乙酯,回流搅拌 16 h.待反应液冷却至室温,用乙酸乙酯和大量水萃取,取有机相并用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,除去溶剂.使用柱色谱纯化,先用石油醚洗去少量残余 DMF 后,用展开剂  $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=3:1$  过柱,旋转蒸干溶剂,得到化合物 **1**,产率 47%.  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 6.93(d,  $J=14.9$  Hz, 4H), 4.72(s, 4H), 4.27(q,  $J=7.1$  Hz, 4H), 1.30(t,  $J=7.1$  Hz, 6H).

2.2.2 1,2-双(2'-羟基乙氧基)苯(**2**)的合成 在冰水浴下,将装有球形冷凝管的干燥 100 mL 三口瓶抽真空,在通氮气条件下将化合物 **1**(1 g, 3.55 mmol)加入反应瓶中,加入适量的四氢呋喃(THF)溶解,搅拌下缓慢加入  $\text{LiAlH}_4$ (0.7 g, 18.5 mmol)至无气泡,开始慢速升温至回流,当温度升至 80 °C 后反应 4 h.冷却至室温,淬灭反应:在冰水浴下,向搅拌的反应瓶中先缓慢滴加无水乙醇至无气泡,再缓慢滴加水至无气泡,最后加 0.6 mL 浓盐酸.因产物中有大量的铝盐和锂盐,所以用乙酸乙酯和大量水萃取产物,加入适量无水硫酸钠,旋转蒸干溶剂得化合物 **2**(无需过柱,硅胶粉容易吸附产物),产率 95%.  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.00(s, 4H), 4.16~4.13(m, 4H), 3.97~3.93(m, 4H), 2.09(s, 6H).

2.2.3 1,2-双(2'-对甲苯磺酰氧基乙氧基)苯(**3**)的合成 取干燥的 100 mL 三口反应瓶,抽真空,通氮

气, 将化合物 **2** (0.3 g, 1.5 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) (0.02 g, 0.164 mmol) 和 Et<sub>3</sub>N (1.82 g, 17.9 mmol) 溶于 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (均为干燥试剂) 中, 冷却至 0 °C. 将含 TsCl (1.71 g, 8.97 mmol) 的 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液于 2 h 内滴加到冷却的反应混合物中. 使反应混合物达到室温并搅拌 16 h, 反应结束后, 用展开剂 V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 2:1 洗脱, 旋转蒸干溶剂得到化合物 **3**, 产率 52%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 6.92 (dd, *J* = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 6.83 (dd, *J* = 6.0, 3.6 Hz, 2H), 4.34 (dd, *J* = 5.6, 4.0 Hz, 4H), 4.18 (dd, *J* = 5.6, 4.0 Hz, 4H), 2.46 (s, 6H).

2.2.4 4,13-二硫杂苯并 18-冠-6(**4**)的合成 将化合物 **3** (1 g, 0.002 mol) 和 3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇 (0.34 mL, 0.002 mol) 加入到 7.5 mL 乙醇和 1 mL 甲苯的混合溶液中, 将此溶液缓慢滴入混有乙醇 (42 mL) 和水 (38 mL) 的沸腾 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (11.342 g, 0.107 mol) 混合液中, 滴加时间超过 1 h, 回流搅拌 14 h. 冷却至室温, 用二氯甲烷和水多次萃取, 取有机相用无水硫酸钠干燥后旋转蒸发, 以展开剂 V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 5:1 过柱得化合物 **4**, 产率 74.6%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.96~6.85 (m, 4H), 4.22 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H), 3.77 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 3.65 (s, 4H), 3.14 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H), 2.99 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H).

### 2.3 产物的表征

2.3.1 核磁共振表征 取柱色谱纯化后的产物约 8 mg 溶于适量 CDCl<sub>3</sub> 中, 振荡使其完全溶解. 中间产物数据均采用 Bruker-AVANCE400 (400 MHz) 核磁共振仪检测得到.

2.3.2 X 射线单晶衍射分析 将合成的高纯度白色固体 4,13-二硫杂苯并-18-冠-6 (0.5 g) 溶于 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中, 用滴管在该溶液表面铺一层正己烷, 用带有 1 个小孔的保鲜膜密封住, 约 5~7 d 后长出针状透明晶体, 取适量晶体用于 X 射线单晶衍射分析.

### 2.4 络合常数的测定

称取 12.5 mg 硝酸银配制成 250 mL 的溶液, 备用; 分别称取不同质量的 DSB18C6 溶于 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中, 配制成不同浓度的冠醚有机相. 取 25 mL 水相和 50 mL 有机相混合, 振荡 10 min, 静置一段时间后取水相用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 检测, 由下式计算络合常数 (*D*)<sup>[19]</sup>:

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + \lg [\mathbf{4}]_{\text{org}} \quad (1)$$

$$D = [\text{Ag}^+ \mathbf{4NO}_3^-]_{\text{org}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}^2 \quad (2)$$

式中: *K*<sub>ex</sub> 表示稳定常数; org 为有机相; aq 为水相; [Ag<sup>+</sup>4NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 表示在硝酸体系中 DSB18C6 (**4**) 与 Ag<sup>+</sup> 形成的配合物.

### 2.5 萃取实验

分别配制 Ag<sup>+</sup> (0.5 g/L) 及 Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> (均为 5 g/L) 的硝酸盐溶液, 备用; 称取与 Ag<sup>+</sup> 等摩尔的 DSB18C6 溶于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中, 制成萃取有机相. 取一定量有机相与 50 mL AgNO<sub>3</sub> 溶液或其它硝酸盐溶液一并加入到分液漏斗中, 在 25 °C 下振荡 15 min, 然后静置 30 min, 分相后取水相样品采用 ICP 法测定金属离子浓度. 由下式计算萃取率 (*E*)<sup>[20]</sup> 和分离系数 (*S*<sub>A/B</sub>)<sup>[21]</sup>:

$$E = [(c_1 - c_0) / c_0] \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{A/B} = [(c_{A1} - c_{A2}) \times c_{B2}] / [(c_{B1} - c_{B2}) \times c_{A2}] \quad (4)$$

式中: *c*<sub>0</sub> 为初始水相中的离子浓度; *c*<sub>1</sub> 为萃取时间 *t* 后水相中的离子浓度; *c*<sub>A1</sub> 为初始水相中银离子浓度; *c*<sub>A2</sub> 为萃取时间 *t* 后水相中的银离子浓度; *c*<sub>B1</sub> 为初始水相中其它离子浓度; *c*<sub>B2</sub> 为萃取时间 *t* 后水相中的其它离子浓度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

单晶 DSB18C6 的晶体数据见表 1.

由晶体结构图 (图 1) 可知, 4,13-二硫杂苯并-18-冠-6 的分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 分子量为 344.47, 所得结构为大环分子, 以 1 个苯环为一端, 另一端为醚与硫醚连成的 1 个大环, 且该大环分子的构象

Table 1 Crystal structure parameters of DSB18C6

Empirical formula	$C_{16}H_{24}O_4S_2$	$D_c/(Mg \cdot m^{-3})$	1.295
Formula weight	344.47	Absorption coefficient/ $mm^{-1}$	0.315
$T/K$	296(2)	$F(000)$	736
$\lambda/nm$	0.071073	Crystal size	0.20 mm $\times$ 0.18 mm $\times$ 0.15 mm
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$	$\theta$ range/ $^\circ$	2.374—27.503
$a/nm$	1.7247(3)	$h/k/l$ range	$-22 \leq h \leq 22, -4 \leq k \leq 6, -26 \leq l \leq 23$
$b/nm$	0.51063(9)	Reflections collected/unique	10330/3986 [ $R_{int} = 0.0399$ ]
$c/nm$	2.0157(4)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	3986/270/227
$\beta/^\circ$	95.763(2)	Goodness of fit	0.988
$\gamma/^\circ$	90	Final $R_1^a [I > 2\sigma(I)]$	0.0635
$V/nm^3$	1.7662(5)	$wR_2^b$ (all data)	0.2264
$Z$	4		

$$a. R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|; b. R_w = \sum \|F_o\| \omega^{1/2} - |F_c| \omega^{1/2} / \sum \|F_o\| \omega^{1/2}.$$

不在同一平面内,冠醚环中的氧原子及硫原子平面性较差, C—S—C, C—O—C, O—C—C 及 S—C—C 呈锯齿状,在该晶体结构中键角 C8—S1—C9 为  $104.4^\circ$ , C10—C9—S1 为  $115.9^\circ$ , C14A—S2—C15 为  $111.3^\circ$ , C15—S2—C14B 为  $90.2^\circ$ , O1—C1—C2 为  $125.1^\circ$ , O1—C1—C6 为  $115.1^\circ$ , O2—C6—C5 为  $124.7^\circ$ , O2—C6—C1 为  $115.3^\circ$ , 可见冠醚环不在同一个平面内. 硫原子和氧原子共同构成高电子云密度环境并提供未共用电子对,使金属阳离子与冠醚环中带孤对电子的负电性原子键合,并通过离子-偶极静电作用发生配位反应,为生成稳定的络合物提供可能,这也是冠醚与碱金属或碱土金属离子能够络合的部分原因. 从单晶键长数据(表 2)可知, C—S 键最长可达到 0.192 nm, 而 C—O 键最长的只有 0.154 nm, 与 C—C 键长相近.

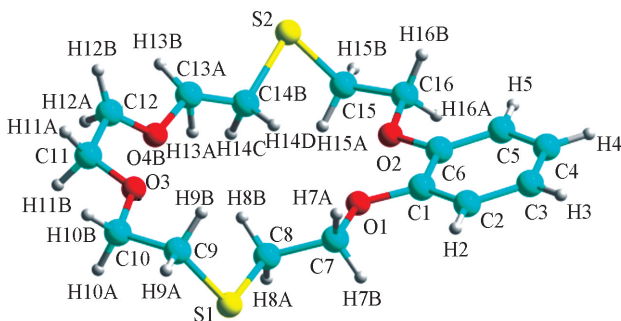


Fig.1 Single crystal structure of DSB18C6

Table 2 Bond lengths (nm) of DSB18C6

S1—C8	0.1790(4)	C7—H7A	0.097	C15—H15A	0.097
S1—C9	0.1814(5)	C7—H7B	0.097	C15—H15B	0.097
S2—C14A	0.1767(8)	C8—H8A	0.097	C16—O2	0.1424(4)
S2—C15	0.1782(4)	C8—H8B	0.097	C16—H16A	0.097
S2—C14B	0.1920(10)	C9—C10	0.1467(6)	C16—H16B	0.097
C1—O1	0.1370(4)	C9—H9A	0.097	C14A—C13A	0.1504(15)
C1—C2	0.1377(4)	C9—H9B	0.097	C14A—H14A	0.097
C1—C6	0.1388(4)	C10—O3	0.1367(6)	C14A—H14B	0.097
C2—C3	0.1386(5)	C10—H10A	0.097	C13A—O4A	0.1547(15)
C2—H2	0.093	C10—H10B	0.097	C13A—H13A	0.097
C3—C4	0.1359(5)	C11—O3	0.1316(5)	C13A—H13B	0.097
C3—H3	0.093	C11—C12	0.1411(7)	C14B—C13B	0.1504(15)
C4—C5	0.1378(5)	C11—H11A	0.097	C14B—H14C	0.097
C4—H4	0.093	C11—H11B	0.097	C14B—H14D	0.097
C5—C6	0.1370(4)	C12—O4A	0.1282(10)	C13B—O4B	0.1504(14)
C5—H5	0.093	C12—O4B	0.1358(10)	C13B—H13C	0.097
C6—O2	0.1370(4)	C12—H12A	0.097	C13B—H13D	0.097
C7—O1	0.1427(4)	C12—H12B	0.097		
C7—C8	0.1502(5)	C15—C16	0.1500(5)		

### 3.2 DSB18C6 对 $Ag^+$ 的络合常数

不同浓度的 DSB18C6 对银离子的萃取能力以及  $\lg D$  与  $\lg [4]_{org}$  的线型关系如图 2 所示. 利用 ICP 测定了水相中金属离子的浓度, 经线性拟合计算得出冠醚对  $Ag^+$  的  $\lg K_{ex}$  为 6.3066.



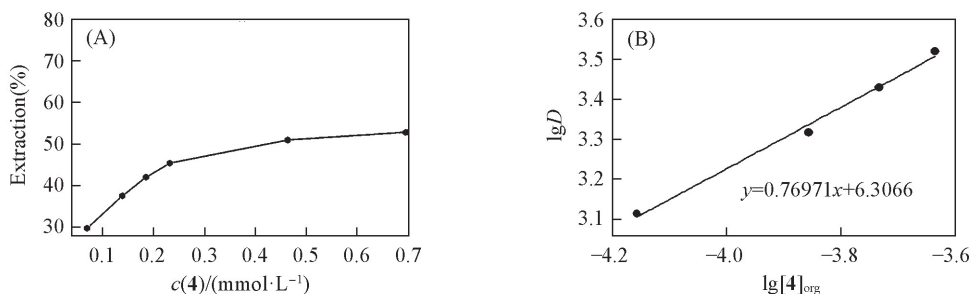


Fig.2 Change in the percent extraction of Ag<sup>+</sup> with varying concentrations of the ligand in organic phase(A) and plot of lgD vs. lg[4]<sub>org</sub>(B)

### 3.3 DSB18C6 对 Ag<sup>+</sup>的选择性萃取

分别考察了单一杂质离子及多种杂质离子共存条件下, DSB18C6 对 Ag<sup>+</sup>的选择性萃取效果, 杂质离子选取工业废水中常见的离子 Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>等, 其浓度与银离子相同(0.5 g/L)或为银离子浓度的 10 倍(5 g/L)时萃取结果如表 3 和表 4 所示。

Table 3 Extractability of DSB18C6 towards various ions under binary-systems and multi-system\*

System	Extractability of impurity ion (%)	Extractability of Ag <sup>+</sup> (%)	Separation factor, S
Cu <sup>2+</sup> +Ag <sup>+</sup>	2.2(Cu <sup>2+</sup> )	89	360
Pb <sup>2+</sup> +Ag <sup>+</sup>	6.5(Pb <sup>2+</sup> )	79	54
Zn <sup>2+</sup> +Ag <sup>+</sup>	0.03(Zn <sup>2+</sup> )	88	24437
Ni <sup>2+</sup> +Ag <sup>+</sup>	1.6(Ni <sup>2+</sup> )	91	622
Ag <sup>+</sup> +Cu <sup>2+</sup> +Pb <sup>2+</sup> +Zn <sup>2+</sup> +Ni <sup>2+</sup>	1.8(Cu <sup>2+</sup> )	95	1037
	0.8(Pb <sup>2+</sup> )		2356
	0.1(Zn <sup>2+</sup> )		18981
	0.7(Ni <sup>2+</sup> )		2695

\* Temperature: (25.0±1) °C; aqueous phase: 50 mL; c(Ag<sup>+</sup>) = 0.5 g/L, c(Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) = 5 g/L; organic phase is the right amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; V(oil phase) : V(aqueous phase) = 2 : 1, pH: 4—5; time: 30 min.

Table 4 Extractability of DSB18C6 towards various ions under multi-system\*

Ion	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
Extractability (%)	9.5	12.3	8.7	8.9	93.4

\* Temperature: (25.0±1) °C; aqueous phase: 50 mL; c(Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) = 0.5 g/L; organic phase is the right amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; V(oil phase) : V(aqueous phase) = 2 : 1, pH: 4—5; time: 30 min.

从表 3 可见, 在各种二元体系中, DSB18C6 对 Ag<sup>+</sup>均表现出很强的选择性萃取能力, 萃取率可达 91%, 而对其它离子的萃取性能很差. 其中, DSB18C6 对 Pb<sup>2+</sup>表现出了比其它杂质离子高的萃取性能, 这是由于 Pb<sup>2+</sup>直径为 0.2380 nm, 与 18C6 的腔穴尺寸相近, 因此与其它金属离子相比, DSB18C6 对 Pb<sup>2+</sup>具有更强的配位能力, 但萃取率也仅有 6.5%, 对 Ag<sup>+</sup>的选择性影响不大. 而在高浓度杂质离子共存的多元体系中, DSB18C6 对银离子的萃取效果更显著, 可达 95%, 比在单一杂质离子存在下的萃取率高约 5%, 且对杂质离子 Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>几乎无萃取性. 这可能是由于在多种离子共存的复杂体系中, 与二元体系相比各杂质离子的活度下降, 导致 DSB18C6 对其萃取率下降. 虽然 Ag<sup>+</sup>的活度也下降, 但由于与杂质离子结合的 DSB18C6 减少, 而 DSB18C6 对 Ag<sup>+</sup>的亲合力强, 这部分 DSB18C6 可能又与 Ag<sup>+</sup>发生络合. 由表 4 可见, 在相同的离子浓度下, DSB18C6 对 Ag<sup>+</sup>仍然表现出很强的选择性萃取能力(可达 93.4%), 但相比高浓度杂质离子存在下略有下降, 而对杂质离子的吸附能力略有上升.

## 4 结 论

设计合成了硫杂冠醚 4,13-二硫杂苯并-18-冠-6(DSB18C6). 利用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)及单晶 X 射线衍射分析进行了结构表征, 通过电感耦合等离子体发射光谱考察了其及部分软酸及交界酸离子的选择性识别能力. 结果表明, DSB18C6 对高浓度杂质离子体系中的 Ag<sup>+</sup>具有优良的选择性萃取性能, 有望用于含银废水中银的高效回收, 与分子设计的预期效果一致.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Hou S. B., Wang X., Cui J. Y., Yang X. Y., Jia H., Lin H., *Precious Metal*, **2014**, *S1*, 12—14(侯绍彬, 王兴, 崔家友, 杨晓宇, 贾辉, 林浩. 贵金属, **2014**, *S1*, 12—14)
- [ 2 ] Condomitti U., Silveira A. T., Condomitti G. W., Toma S. H., Araki K., Toma H. E., *Hydrometallurgy*, **2014**, *8*, 241—245
- [ 3 ] Han Z., Wei J., Zhao M., Hu J., *Hydrometallurgy*, **2008**, *92*, 148—151
- [ 4 ] Virolainen S., Tyster M., Haapalainen M., Sainio T., *Hydrometallurgy*, **2015**, *152*, 100—106
- [ 5 ] Zheng T., Han Y., Liu N., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, *32*(2), 184—187
- [ 6 ] Gao Z. Z., Yang L. G., Bai D., Chen L. X., Tao Z., Xiao X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, *38*(2), 212—216(高中政, 杨立国, 白东, 陈丽霞, 陶朱, 肖昕. 高等学校化学学报, **2017**, *38*(2), 212—216)
- [ 7 ] Zhang Z. Y., Chen H. W., Yu H. L., Yang X., Liang Z. W., *J. Chin. Coal. Soc.*, **2017**, *42*(3), 768—774(张志远, 陈鸿伟, 于海龙, 杨新, 梁占伟. 煤炭学报, **2017**, *42*(3), 768—774)
- [ 8 ] Zhang H. Y., Yang Y. W., Liu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, *21*(12), 1858—1860(张衡益, 杨英威, 刘育. 高等学校化学学报, **2000**, *21*(12), 1858—1860)
- [ 9 ] Duan Z. Y., Zhang H. Y., Liu Y., *Acta Chim. Sinica*, **2005**, *63*(8), 752—756(段中余, 张衡益, 刘育. 化学学报, **2005**, *63*(8), 752—756)
- [ 10 ] Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*(26), 7017—7036
- [ 11 ] Jabbari A., Hasani M., Shamsipur M., *J. Incl. Phenom. Molec. Rec. Chem.*, **1993**, *15*(4), 329—340
- [ 12 ] Mao H., *Preparation of Dibenzo-18-crown-6 with Ultrasonic Synthesis and the Study of Its Potassium Ion Complex*, Chengdu University of Technology, Chengdu, **2008**(毛晖. 超声波合成法制备二苯并-18-冠-6 及其络合钾离子的研究, 成都: 成都理工大学, **2008**)
- [ 13 ] Zhao W. J., Han S. Y., Liu E. M., *Chem. Reagents*, **2016**, *28*(5), 419—422(赵文静, 韩思远, 刘二美. 化学试剂, **2016**, *28*(5), 419—422)
- [ 14 ] Shu Y. Z., Wu J. Z., Deng W. Q., Qian H. J., *J. Nuclear and Radiochemistry*, **2017**, *39*(2), 151—157(束玉珍, 吴继宗, 邓惟勤, 钱红娟. 核化学与放射化学, **2017**, *39*(2), 151—157)
- [ 15 ] Golebiowski J., Lamare V., Ruiz-López M. F., *J. Comput. Chem.*, **2002**, *23*(7), 724—731
- [ 16 ] Bajaj A. V., Poonia N. S., *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *87*(49), 55—213
- [ 17 ] Peng Y. Q., Zhong H., Wang S., Zhang Q., *Precious Metal*, **2010**, *31*(1), 25—28(彭亚勤, 钟宏, 王帅, 张骞. 贵金属, **2010**, *31*(1), 25—28)
- [ 18 ] Han J. R., Zhang H. Y., Liu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2005**, *26*(7), 1273—1276(韩建荣, 张衡益, 刘育. 高等学校化学学报, **2005**, *26*(7), 1273—1276)
- [ 19 ] Roper E. D., Talanov V. S., Butcher R. J., *Supramol. Chem.*, **2008**, *20*(1/2), 217—229
- [ 20 ] Zhu T., Li Z., *Solvent Extraction (Modern Separation Science and Technology Series)*, Chemical Industry Press, Beijing, **2008**, 5—160(朱屯, 李洲. 溶剂萃取(现代分离科学与技术丛书), 北京: 化学工业出版社, **2008**, 5—160)
- [ 21 ] Elwakeel K. Z., El-Sayed G. O., Darweesh R S., *Int. J. Miner. Process*, **2013**, *120*(5), 26—34

## Synthesis of 4,13-Dithio Benzene and-18-Crown-6 and Its Selective Extractability on $\text{Ag}^{+\dagger}$

TIAN Huan, ZHANG Menglong, WANG Lisha, TONG Bihai, ZHAO Zhuo\*  
(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

**Abstract** 4,13-Dithio benzene and-18-crown-6(DSB18C6) was synthesized by esterification, reduction and nucleophilic substitution reaction. The structural characterization was performed using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray single crystal diffraction, the selective binding to  $\text{Ag}^{+}$  was investigated by solvent extraction. The results show that DSB18C6 has a high selective extraction ability for  $\text{Ag}^{+}$  in the co-existence of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions. The extraction efficiency of DSB18C6 to  $\text{Ag}^{+}$  was 95%.

**Keywords** Crown ether synthesis; Crystal structure; Selective identification

(Ed.: P, H, D, K)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51574003, U1703130, 21572001).