

## 杯冠化合物在处理高放废液中的应用( ) ——新型萃取剂异丙氧基杯[4]冠-6的合成与表征

朱晓文, 王建晨, 童利斌, 宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084)

**摘要:** 研究以对叔丁基苯酚和甲醛等作为初始原料合成中间体对叔丁基杯[4]芳烃、杯[4]芳烃和异丙氧基杯[4]芳烃; 以二缩三乙二醇和氯化亚砷等作为初始原料合成中间体二氯代三甘醇、五甘醇和五甘醇对甲苯磺酸酯。最后, 由异丙氧基杯[4]芳烃和五甘醇对甲苯磺酸酯合成了目标产物二(2-丙氧基)杯[4]冠-6, 对合成的各种中间体和目标产物进行了表征。

**关键词:** 杯冠化合物; 合成; 高放废液; 铯

中图分类号: O621.3; O656.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2003)05-0428-06

## Novel Extractant Calixcrown Used in High-level Liquid Waste ( ) ——Synthesis of Bis(2-propyloxy) calix [4]crown-6

ZHU Xiao-wen, WANG Jian-chen, TONG Li-bin, SONG Chong-li

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Synthesis procedure of various intermediates of bis(2-propyloxy) calix[4]crown-6 (1,3-alternate) is suggested and studied. They are *p*-tert-butylcalix[4]arene, calix[4]axene, bis(2-propyloxy) calix[4]arene, triethylene glycol dichloride, pentaethylene glycol and oligoethylene glycol ditosylate. All the compounds are determined mainly by IR and <sup>1</sup>H NMR.

**Key words:** calixcrown; synthesis; high-level liquid waste; cesium

20世纪70年代提出了采用分离-嬗变技术进行高放废液处理的概念。在这一概念中,超铀核素及<sup>99</sup>Tc被分离出来,可返回至加速器驱动的次临界堆中进行嬗变而转化为短寿命核素,剩余的放射性核素主要是<sup>90</sup>Sr和<sup>137</sup>Cs。如能把它们也分离出来,则有望使高放废液的大部分变成中低放废液而减容。从高放废液中分离锶系元素的TRPO流程和分离<sup>90</sup>Sr的冠醚-正

辛醇萃取流程的研究<sup>[1,2]</sup>已取得了较大进展,而对<sup>137</sup>Cs的分离则需探索更为理想的方法与途径。

杯冠化合物由于其对碱金属和碱土金属表现出超强的选择性和配合能力而受到化学界的广泛关注,已成为从高放废液中去除<sup>137</sup>Cs的研究热点之一<sup>[3~8]</sup>。本文详细研究25,27-二(2-丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6的合成,以期用

收稿日期:2002-07-09;修回日期:2002-10-10

作者简介:朱晓文(1974—),女,山东阳信人,在读博士研究生,应用化学专业

作高放废液中去除铯离子的萃取剂。

## 1 主要试剂和仪器

### 1.1 主要试剂

对叔丁基苯酚,甲醛,苯酚,无水三氯化铝,2-碘代丙烷,二缩三乙二醇,氯化亚砷,乙二醇,对甲苯磺酰氯,均为分析纯。

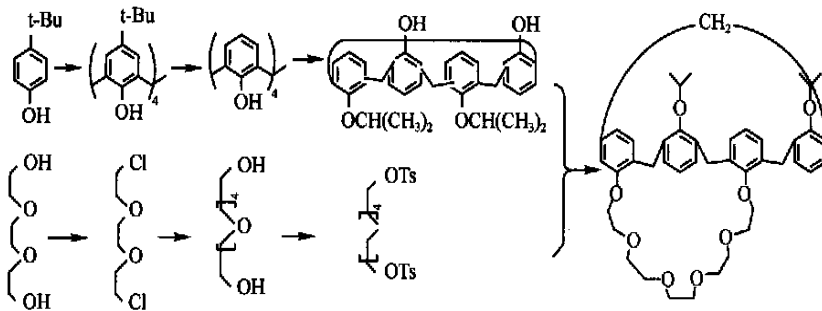
### 1.2 主要仪器

LABOROTA 4003-digital 旋转蒸发仪;SHZ-D 循环水式真空泵;Electrothermal IA9100 熔点仪;Nicolet 470 红外谱仪;Varian UNITY200 核磁共振仪;Perkin Elmer SCIEX API 3000 质谱仪。

## 2 实验方法

由对丁基苯酚、甲醛和 2-碘代异丙烷等作为初始原料合成中间体 5,11,17,23-四叔丁基-25,26,27,28-四羟基杯[4]芳烃(中间体 1)、25,26,27,28-四羟基杯[4]芳烃(中间体 2)、25,27-二(2-丙氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃(中间体 3);以二缩三乙二醇、氯化亚砷和乙二醇等作为初始原料合成二氯代三甘醇(中间体 4)、五甘醇(中间体 5)和五甘醇对甲苯磺酸酯(中间体 6)。最后,由中间体 3 和 6 合成目标产物 25,27-二(2-丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6。

合成路线如下:



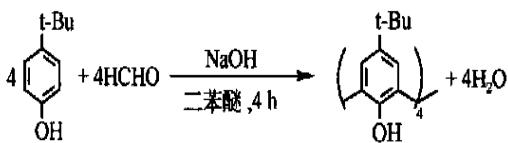
用质谱法、红外光谱法(IR)及核磁共振波谱法(中间体 1~4、6 及目标产物为<sup>1</sup>H NMR,中间体 5 为<sup>13</sup>C NMR,溶剂均用 CDCl<sub>3</sub>)对中间体和目标产物进行表征。

## 3 中间体的合成与表征

### 3.1 中间体 1

#### 1) 合成

中间体 1 的合成反应式如下:



参照文献[9],在 N<sub>2</sub> 保护下,往 2 L 三口瓶中加入 200 g(1.33 mol)对叔丁基苯酚,2.3 g(0.057 5 mol) NaOH,150 mL 37% HCHO(1.98 mol),约 100 ℃下,搅拌 2 h;加入 1 200 mL 二苯醚,缓慢升温至 200 ℃,撤除回流冷凝管和 N<sub>2</sub>,使反应生成的水分蒸发;升温至回流温度,得深红色清液,继续回流 2 h;冷至室

温,加入 1 000 mL 乙酸乙酯,搅拌 30 min,静置 1 h,抽滤,洗涤,晾干。用甲苯重结晶,得白色粉末状固体 114 g,产率 52.7%。

#### 2) 表征

产品熔点高于 332 ℃。

经红外光谱测定,波数在 3 175.31 cm<sup>-1</sup>处为酚羟基 O—H 的伸缩振动。2 955.13 和 2 862.96 cm<sup>-1</sup>处为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动;1 460.43 cm<sup>-1</sup>处为亚甲基的 C—H 弯曲振动;1 383.14 和 1 362.65 cm<sup>-1</sup>处为叔丁基上甲基的 C—H 弯曲振动。1 763.45 cm<sup>-1</sup>处有一较弱的峰,为苯环上 C—H 面外弯曲的倍频和合频峰;1 598.20 cm<sup>-1</sup>处的吸收为苯环的骨架振动;865.97 cm<sup>-1</sup>处可推测是苯环 1,2,3,5 取代后 C—H 的面外弯曲振动。

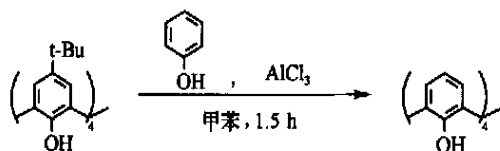
核磁共振氢谱表征结果: δ = 1.21, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 36H; δ = 3.51 ~ 3.53, 4.22 ~ 4.23, d, ArCH<sub>2</sub>Ar, 8H; δ = 7.04, s, ArH, 8H; δ = 7.25, s, ArOH, 4H。

以上表征结果证实,产品确为中间体 1。

### 3.2 中间体 2

#### 1) 合成

中间体 2 的合成反应式如下:



参照文献[10],往 1 L 三口瓶中加入 64.8 g (0.1 mol) 中间体 1, 45 g (0.48 mol) 苯酚, 80 g (0.6 mol)  $\text{AlCl}_3$ , 625 mL 甲苯, 搅拌 1.5 h, 得到土黄色浑浊液; 加入 1 000 mL 0.2 mol/L HCl, 有机相用 250 mL 水洗涤 2 次,  $\text{MgSO}_4$  干燥, 蒸除甲苯; 加入 125 mL 甲醇, 过夜, 抽滤, 干燥, 得 32.7 g 白色颗粒状产品。产率 77%。

#### 2) 表征

产品熔点高于 305。

经质谱分析, 相对分子质量为 424。

红外光谱测定表明:  $3\ 564.47\ \text{cm}^{-1}$  处为游离的酚羟基 O—H 伸缩振动,  $3\ 236.76 \sim 3\ 159.95\ \text{cm}^{-1}$  处宽且强的吸收表明形成了分子间氢键;  $2\ 934.65$  和  $2\ 862.96\ \text{cm}^{-1}$  处为亚甲基的 C—H 伸缩振动,  $1\ 470.18\ \text{cm}^{-1}$  处为其 C—H 的弯曲振动; 苯环骨架振动在  $1\ 587.96\ \text{cm}^{-1}$  处;  $753.31\ \text{cm}^{-1}$  处的强吸收可推测为苯环上发生了 1, 2, 3-取代。

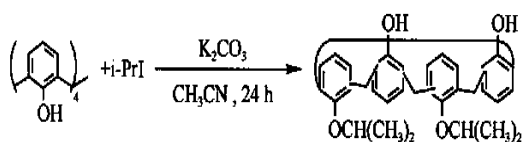
核磁共振氢谱表征结果:  $\delta = 3.58 \sim 3.59$ ,  $4.24 \sim 4.26$ , s,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ , 8H;  $\delta = 6.68 \sim 6.75$ ,  $7.02 \sim 7.06$ , d,  $\text{ArH}$ , 12H;  $\delta = 10.18$ , s,  $\text{ArOH}$ , 4H。

表征结果证明产物为中间体 2。

### 3.3 中间体 3

#### 1) 合成

中间体 3 的合成反应式如下:



参照文献[11], 在  $\text{N}_2$  保护下, 加入 12.72 g (30 mmol) 中间体 2, 4.56 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (33 mmol), 250 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 搅拌 20 min, 15.3 g (90 mmol, 9.0 mL) 碘代异丙烷, 加热回流 24 h, 减压蒸除  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 残液用 200 mL 2 mol/L HCl + 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取, 有机相用 200 mL 水洗 2 次,  $\text{MgSO}_4$  干燥, 蒸除  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 加入 120 mL 甲醇, 生成大量白色沉淀, 干

燥得 12.7 g 产品。产率 83.3%。

#### 2) 表征

产品熔点为  $174 \sim 176$ 。

经质谱分析, 相对分子质量为 508。

红外光谱分析结果表明: 与中间体 2 相比, 中间体 3 少 2 个羟基, 氢键作用力减少, 酚羟基 O—H 的伸缩振动向高波数移动, 移至  $3\ 334.05\ \text{cm}^{-1}$  处, 同时, 因分子间氢键作用减弱, 峰型变得尖锐;  $2\ 970.49$  和  $2\ 919.28\ \text{cm}^{-1}$  处显示为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动;  $1\ 460.06$ ,  $1\ 388.26$ ,  $1\ 367.77\ \text{cm}^{-1}$  处为甲基的 C—H 弯曲振动, 其中后面的两处吸收峰强度相当, 为异丙基的特征峰;  $1\ 587.96\ \text{cm}^{-1}$  处为吸收苯环的骨架振动;  $917.17\ \text{cm}^{-1}$  处为苯环上 C—H 面外弯曲振动;  $794.28$  和  $748.19\ \text{cm}^{-1}$  处的强吸收表明苯环是 1, 2, 3-取代;  $1\ 096.39\ \text{cm}^{-1}$  处则为 C—O—C 的伸缩振动。

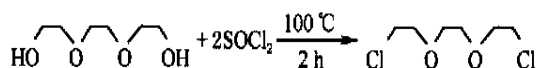
核磁共振氢谱表征结果:  $\delta = 1.52 \sim 1.55$ , d,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 12H;  $\delta = 3.33 \sim 3.39$ , d,  $\text{ArCHAr}$ , d, 4H;  $\delta = 4.34 \sim 4.41$ , m,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ , 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 2H;  $\delta = 6.63 \sim 6.76$ ,  $6.91 \sim 7.05$ , m,  $\text{ArH}$ , 12H;  $\delta = 8.13$ , s,  $\text{ArOH}$ , 2H。

表征结果证明产物为中间体 3。

### 3.4 中间体 4

#### 1) 合成

中间体 4 的合成路线如下:



往 1 L 三口瓶中加入 270 mL 三甘醇 (2 mol), 滴加 300 mL (4.2 mol) 氯化亚砷, 释放出的气体用 NaOH 溶液吸收; 滴加完毕后, 加热至约  $100$ , 引发反应, 反应平稳后, 升温至  $110 \sim 120$ , 使反应继续 2 h; 反应产物用 2.5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液洗至中性; 减压蒸馏,  $132 \sim 134$  /  $0.025\ \text{MPa}$  ( $136 \sim 138$  /  $0.004\ \text{MPa}$ ) 收集 354.2 g 无色油状液。产率 74.4%。

#### 2) 表征

红外光谱分析结果表明: 由于 Cl 原子的存在, — $\text{CH}_2$  的 C—H 伸缩振动向高波数移动, 分别移至  $2\ 950.50$  和  $2\ 858.61\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 112.66\ \text{cm}^{-1}$  处有一强的宽吸收, 可推测是醚键 C—O—C 的存在;  $800 \sim 600\ \text{cm}^{-1}$  处的强吸

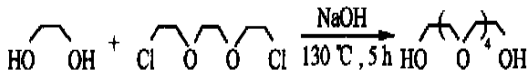
收,证明有 C—Cl 存在。

核磁共振氢谱表征结果:  $\delta = 3.61 \sim 3.67$ , m, ClCH<sub>2</sub>, 4H;  $\delta = 3.69$ , s, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, 4H;  $\delta = 3.75 \sim 3.80$ , m, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 4H。

### 3.5 中间体 5

#### 1) 合成

中间体 5 的合成路线如下:



参照文献 [12], 往 1 L 三口瓶中加入 50 g NaOH (1.25 mol), 300 mL 乙二醇, 搅拌升温至 136 ~ 140 °C; 滴加 117 g 二氯代三甘醇 (0.63 mol), 在 2 h 内加完, 继续搅拌 5 h, 得亮黄色溶液; 趁热过滤, 滤液减压蒸馏, 230 ~ 240 °C / 0.002 MPa 收集无色液体 64 g; 二次蒸馏, 232 ~ 236 °C / 0.002 MPa 收集产品 48 g。产率 32 %。

#### 2) 表征

质谱分析其相对分子质量为 238。

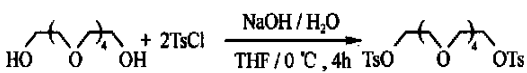
红外光谱分析表明: 羟基形成了分子间氢键, 在 3 423.14 cm<sup>-1</sup> 处对应有一强的宽吸收; 2 865.63 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub> 的 C—H 伸缩振动; 1 450.43 cm<sup>-1</sup> 处则为其弯曲振动; 1 116.88 ~ 1 021.57 cm<sup>-1</sup> 处有一强的宽吸收, 它表征着醚键 C—O—C 的存在。

核磁共振碳谱分析结果为:  $\delta = 60.73$ , HOCH<sub>2</sub>;  $\delta = 72.16$ , HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;  $\delta = 69.75, 69.91, 69.98$ , HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH。

### 3.6 中间体 6

#### 1) 合成

中间体 6 的合成路线如下:



参照文献 [12], 往 500 mL 三口瓶中加入 23.8 g (0.1 mol) 五甘醇 / 70 mL THF, 12 g NaOH / 60 mL H<sub>2</sub>O, 保持温度为 -4 ~ 0 °C, 2 h 内滴加完 42 g (0.22 mol) 对甲苯磺酰氯 / 100 mL THF, 继续搅拌 2 h; 混合物转入 0 ~ 60 mL 3 mol/L HCl 中, 用 70 mL 苯萃取 2 次, 用 50 mL H<sub>2</sub>O 洗涤 2 次, MgSO<sub>4</sub> 干燥, 蒸除苯, 得淡黄色油状粗产品; 柱色谱分离纯化, 得到 41.6 g 产品。产

率 75.9 %。

#### 2) 表征

质谱分析其相对分子质量为 546。

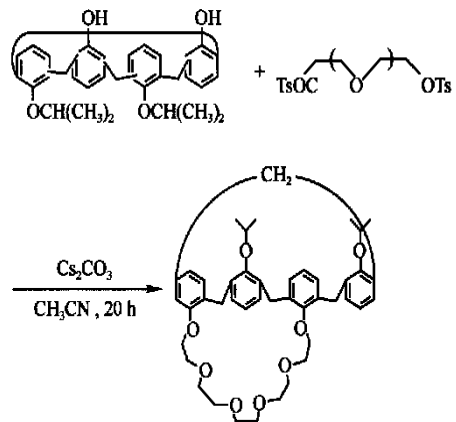
经红外光谱分析, 3 056.23 cm<sup>-1</sup> 处有一中等强度的吸收峰, 为苯环上的 C—H 伸缩振动; 1 920.91 cm<sup>-1</sup> 处显示的为苯环上 C—H 面外弯曲振动的倍频和组频峰; 1 588.61 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的骨架振动; 768.71 ~ 727.74 cm<sup>-1</sup> 为苯环上 C—H 面外弯曲振动, 可以判定苯环是对位取代; 2 870.40 cm<sup>-1</sup> 处的强吸收则为甲基的 C—H 对称伸缩振动; 1 449.79 cm<sup>-1</sup> 处为亚甲基的 C—H 弯曲振动; 1 350.36 和 1 169.29 cm<sup>-1</sup> 分别为 S=O 的反对称和对称伸缩振动; 1 096.44 ~ 914.12 cm<sup>-1</sup> 处为醚类 C—O—C 的特征峰。

核磁共振氢谱分析结果为:  $\delta = 2.45$ , s, ArCH<sub>3</sub>, 6H;  $\delta = 3.57 \sim 3.73$ , m, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O, 16H;  $\delta = 4.12 \sim 4.15$ , t, OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O, 4H;  $\delta = 7.32 \sim 7.36$ , d, ArHSO<sub>2</sub>, 4H;  $\delta = 7.77 \sim 7.81$ , d, CH<sub>3</sub>ArH, 4H。

## 4 25,27-二(2-丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6

#### 1) 合成

目标产物合成路线如下:



参照文献 [13], 在 N<sub>2</sub> 保护下, 往 1 L 三口瓶中加入 7.6 g (3.5 mmol) 中间体 6, 6.12 g (3.0 mmol) 中间体 3, 14 g (11 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 加入约 700 mL 乙腈, 搅拌, 回流反应 20 h, 得淡黄色油液; 蒸除乙腈, 用 250 mL 2 mol/L HCl + 250 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取, 有机相用 100 mL 水洗 2 次, 干燥, 蒸除 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 得棕黄色油状液体; 加入甲醇, 沉淀得到 5.8 g 粗产品; 柱色谱分离纯化得到 3.9 g 白色鳞片状闪光晶体。产率 45.5 %。

## 2) 表征

测得熔点为 202 ~ 204 。

经质谱分析,相对分子质量为 719。

红外光谱观测到,3 446.94  $\text{cm}^{-1}$ 处有一强且宽的吸收峰,1 639.26  $\text{cm}^{-1}$ 处有一弱吸收峰,表明此处的 O—H 伸缩振动归因于样品中夹带的水份;2 965.58和 2 888.76 以及 2 919.49和 2 863.16  $\text{cm}^{-1}$ 处分别为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动;1 582.93  $\text{cm}^{-1}$ 处较弱吸收是苯环骨架振动;937.70  $\text{cm}^{-1}$ 处为苯环上 C—H 弯曲振动;758.64  $\text{cm}^{-1}$ 处则推断是苯环 1,2,3-取代;1 460.03、1 378.09、1 362.49  $\text{cm}^{-1}$ 为甲基的 C—H 弯曲振动,其中后面的两处吸收显示有 2 个或 3 个甲基同时连在一个 C 原子上;1 137.41 ~ 1 029.87  $\text{cm}^{-1}$ 强的尖锐吸收可判定醚键 C—O—C 的存在。

核磁共振氢谱表征结果:  $\delta$  = 0.90 ~ 0.93, d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H;  $\delta$  = 3.33 ~ 3.67, m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 20H;  $\delta$  = 3.72 和  $\delta$  = 3.79, s, ArCH<sub>2</sub>Ar, 8H;  $\delta$  = 4.18 ~ 4.36, m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H;  $\delta$  = 6.79 ~ 6.84, m, ArH, 4H;  $\delta$  = 7.00 ~ 7.08, t, ArH, 8H。

以上结果证实获得的目标产物为 25,27-二(2-丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6。

## 5 结论

中间体 1 ~ 3 合成后均可不经过重结晶,直接用于下一步合成,对后面的合成没有太大影响。

根据需要适当减少溶剂用量,产率基本不变。

合成中间体五甘醇的反应生成 H<sub>2</sub>O,影响反应速率和反应完全程度,适当升高反应温度,并在反应过程中蒸除水分,在保持产率不变情况下,反应时间比文献[12]缩短了 20 h;此反应的副反应较多,若 NaOH 用量过多,则可能生成分子量较大的聚合物。

中间体 6 采用极性较大的醚类作为柱色谱分离纯化的淋洗剂方可分离杂质,得到纯的产品。有杂质存在时,目标产物 25,27-二(2-丙氧基)杯[4]芳烃-26,28-冠-6 在常用溶剂中的溶解性能较差,较难找到合适的重结晶溶剂,柱色谱的纯化效果很好。

综上所述,本工作研究合成了 6 种中间体

化合物和最终产物异丙氧基杯[4]冠-6 化合物。通过测定化合物的熔沸点,用 MS、IR、<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR 表征,证明所得产物均为目标化合物。

## 参考文献:

- [1] 朱永睿. 三烷基氧磷萃取——由高放废液回收铜系元素的有效方法[J]. 清华大学学报, 1992, 32(6): 1 ~ 7.
- [2] 何龙海. 冠醚萃取法从高放废液中去镭的研究[D]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1993.
- [3] Dozol JF, Asfari Z, Hill C, et al. Calix(4)-bis-crown Cps—Used in the Selective Separation of Cesium and Actinide(s) [P]. France: FR-0014245, 1992.
- [4] Dozol JF, Rouquette H, Eymard S, et al. Extraction and Transport of Radioactive Cations Through SLMs With Functionalized Calixarenes [A]. ISEC '96 [C]. Melbourne, Australia: ISEC, 1996. 1 333 ~ 1 338.
- [5] Dozol JF, Simon N, Lanare V, et al. A Solution for Cesium Removal From High salinity Acidic or Alkaline Liquid Waste: The Crown Calix[4]arenes [J]. Sep Sci Technol, 1999, 34(6 ~ 7): 877 ~ 891.
- [6] Bonnesen PV, Delmau LH, Moyer BA, et al. A Robust Alkaline-side CSEX Solvent Suitable for Removing Cesium From Savannah River High Level Waste [J]. Solvent Extr Ion Exch, 2000, 18(6): 1 079 ~ 1 107.
- [7] Casnati A, Sansone F, Dozol JF, et al. New Calix[4]arene monobenzor and dibenzor crown 6 as Cesium Selective Ionophores in the Radioactive Waste Treatment: Synthesis, Complexation and Extraction Properties [J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2001, 41(1 ~ 4): 193 ~ 200.
- [8] Duhart A, Dozol JF, Rouquette H, et al. Selective Removal of Cesium From Model Nuclear Waste Solutions Using a Solid Membrane Composed of an Unsymmetrical Calix[4]arene bis crown 6 bonded to an Immobilized Polysiloxane Backbone [J]. J Membr Sci, 2001, 185(2): 145 ~ 155.
- [9] Gutsche CD, Iqbal M, Stewart D. Calixarenes 18: Synthesis Procedure for *p*-tert-butylcalix[4]arene [J]. J Org Chem, 1986, 51: 742 ~ 745.
- [10] Gutsche CD, Lee G. Calixarenes 12: The Synthesis of Functionalized Calixarenes [J]. Tetrahedron, 1986, 42(6): 1 633 ~ 1 640.
- [11] Casnati A, Ugozzoli F, Ungaro R, et al. Synthesis, Conformations and Redox Properties of Diametrical Calix[4]arene diquinones [J]. Reel Trac Chim Pays Bas, 1993, 112: 384 ~ 392.
- [12] Mikio O, Yoshihisa I, Takashi K, et al. Molecular

- Design of Crown Ethers, 1. Effects of Methylene Chain Length: 15-to 17-Crown-5 and 18-to-22-Crown-6[J]. J Org Chem, 1984, 49:1 408 ~ 1 412.
- [13] Casnati A, Pochini A, Ungaro R. Synthesis, Complexation, and Membrane Transport Studies of 1,3-alternate Calix[4]-crown-6 Conformers: A New Class of Cesium Selective Ionophores[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 2 767 ~ 2 777.

## 用于材料科学的显微术

### Microscopy Techniques for Materials Science

著者:A. R. Clarke。2002年 Woodhead 出版社出版。

本书提出了新的光学显微术在材料科学中的应用方法。全书分3部分:第1部分评论了支持传统的光学和微电子学观点的基本原理,包括TEM辐射与材料的相互作用及数字图像与处理两部分内容;第2部分介绍了与图像采集和解读有关的实际问题,包括2D光反射显微术与3D共焦激光扫描显微术两部分内容;第3部分重点讨论了用于材料结构表征的非光学显微术,同时又介绍了两个有关X射线微层析照相术和低频超声学的应用实例。

著者 Clarke 于1967年毕业于伦敦皇家学院,又于1972年在本校获得空间物理博士学位。在过去的30年中,他积极参与了一些学科研究活动:地球天文学、远红外天文学以及材料科学的计算机辅助显微术等。目前他任职于《显微杂志》编辑部。

摘自中国原子能科学研究院《科技信息》