

从高放废液中萃取铯的 杯冠化合物的研究进展

朱晓文,高建勋,王建晨,于波,宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院,北京 100084)

摘要:文章概要综述了与从高放废液中去除铯离子有关的杯冠化合物的合成方法和对金属离子的配位识别能力及分子模拟等方面的研究进展情况。1,3-杯[4]冠-6化合物对铯离子呈现出很强的络合能力,是分离铯离子的性能优异的新型萃取剂。

关键词:杯冠化合物;高放废液;铯

中图分类号:TL501.2

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2002)03-0238-08

Recent Development on the Synthesis of Calixcrowns and Their Application for Cesium Removal From High-level Liquid Waste

ZHU Xiao-wen, GAO Jian-xun, WANG Jian-chen, YU Bo, SONG Chong-li
(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The synthesis, extraction properties and molecular modeling of calixcrowns in concern of cesium removal is reviewed briefly. In particular, calix[4]crown-6 and some of its derivatives have been shown to be highly selective extractants for cesium ions.

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

乏燃料后处理产生的高放废液中主要含有次要锕系核素和长寿命裂变产物¹²⁹I、⁹⁹Tc及高释热核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs,对它们进行深地层处置存在着放射性向生物圈迁移的长期潜在风险。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,次要锕系核素及⁹⁹Tc被分离出来,前者可返回反应堆中嬗变为短寿命核素,剩余的放射性核素主要是⁹⁰Sr和¹³⁷Cs。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降级,从而可采用水泥固化和浅地层

埋藏,消除高放废液地层处置的潜在风险,并节省最终处置费用。从高放废液中分离锕系元素的TRPO流程和分离⁹⁰Sr的冠醚-正辛醇萃取流程的研究^[1,2]虽已取得很大进展,但对¹³⁷Cs的分离还需探索更为理想的方法与途径。

现有或正在研究的从高放废液中去除铯的方法主要有3种^[3-5]:沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。沉淀法属间歇式操作,固液分离困难,现已很少应用。无机离子交换剂辐照稳定性好,但采用这种交换剂的离子交换法仍为半连续化操作,不适于强放射性场合。溶剂萃取

收稿日期:2001-04-03;修回日期:2001-07-05

作者简介:朱晓文(1974—),女,山东阳信人,博士,应用化学专业

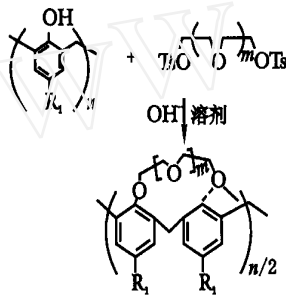
法操作连续,二次废物少,产品易回收,方法的关键是寻找性能优异的萃取剂。

1983年,Alfieri等^[6]首次合成1,3-交替-对叔丁基杯[4]冠-6。杯冠化合物具有下列特点:1)分子中至少有两个空腔,一腔由苯环围成,具有亲脂性,可包含有机分子,另一腔由冠醚链与杯芳烃围成,含有可与金属离子络合的O、N、S等杂原子,具有识别金属离子的能力;2)桥联限制着杯芳烃中苯酚单元的转动,使得此类化合物构象稳定;3)在杯芳烃上下沿剩余酚羟基上进一步衍生化,还可通过改变杯芳烃环大小和桥联单元长短设计识别特定客体的主体分子。

杯冠化合物的上述特点使得它成为从酸性高放废液中去除¹³⁷Cs的研究热点之一。

1 杯冠化合物的合成

杯冠化合物由杯芳烃和含冠醚链化合物(通常是多甘醇二对甲苯磺酸酯)缩和而成,典型反应如下:



1.1 试剂用量

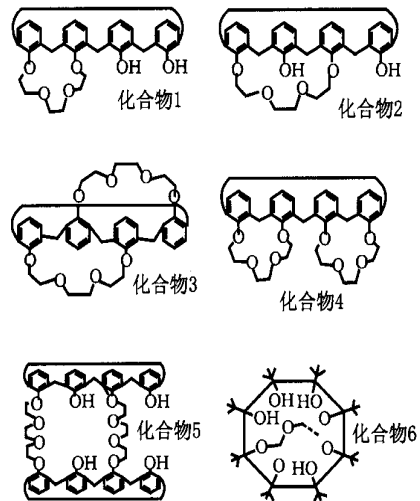
选择性合成杯冠化合物与碱和多甘醇二对甲苯磺酸酯的性质、用量及溶剂有关^[7-9]。

Shinkai S等^[10]研究了不同碱催化下不同溶剂中杯冠化合物的产率。用LiH催化时,产率较低,且产物复杂;NaH或KH为催化剂时,1,2-杯[4]冠-4(化合物1)的产率大于50%,NaH催化时产物更为单一;1,3-杯[4]冠-4(化合物2)由弱碱Na₂CO₃或K₂CO₃催化生成。用THF(四氢呋喃)-甲苯作溶剂时,还可得到双冠化合物(化合物3)。

Asfari Z^[9]以K₂CO₃作催化剂,多甘醇二对甲苯磺酸酯的用量是杯芳烃的4~6倍,1,3-交替构象的杯双冠化合物(化合物4)的产率达60%~80%;用量为2倍,易形成分子间桥联的

化合物(化合物5);用量过大,则生成了分子间和分子内同时桥联的杯冠化合物。用Cs₂CO₃作催化剂时,还生成了锥形1,2-3,4-构象的杯双冠化合物(化合物3)。

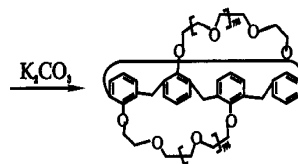
[5,6,7,8]冠-*m*化合物的合成研究甚少。以杯[8]芳烃为原料,NaH催化时,主要生成1,4-桥联杯冠化合物;K₂CO₃或Cs₂CO₃催化时,生成1,2-、1,3-、1,5-桥联混合物(化合物6)^[11]。武汉大学化学系^[12]合成杯[6]冠-*m*时,K₂CO₃用量为杯芳烃的40~50倍,反应复杂;用苯并多甘醇二甲苯磺酸酯时,只能得到1,4-桥联化合物。



1.2 合成路线

1) 一步法合成杯[4]双冠化合物

合成杯[4]双冠化合物可在K₂CO₃催化下用一步法^[13,14]合成。合成路线如下:



一步合成法的反应时间较长,产率低。

2) 两步法合成杯[4]双冠化合物

杯[4]双冠化合物也可分两步合成,K₂CO₃催化生成单冠化合物后,用K₂CO₃或Cs₂CO₃催化生成双冠化合物。合成路线为:



对于 1,3-2,4-杯[4]双冠化合物的合成,一步合成法反应简单,用 K_2CO_3 作催化剂成本较低,但反应时间长达 10 d 以上。采用两步合成法,若第 2 步用 Cs_2CO_3 催化,可合成不对称双冠化合物,反应缩短至 4 d 左右。

最近的研究^[15]表明:杯芳烃未被烷基化时,无论合成杯冠-5 还是杯冠-6,用 K_2CO_3 比用 Cs_2CO_3 作催化剂生成 1,3-交替构象杯冠化合物产率高。用 K_2CO_3 催化,产率大于 70%; Cs_2CO_3 催化时,即使反应时间延长 1 倍,产率仍不足 10%。欲获得稳定构象的杯冠化合物,可进一步用 K_2CO_3 或 Cs_2CO_3 催化桥联未反应的酚羟基,生成杯双冠化合物。用 K_2CO_3 催化这步反应^[16],回流 7 d 后的产率为 41%;用 Cs_2CO_3 催化,回流 48 h,产率可达 80%。

3) 两步法合成 1,3-二烷氧基杯[4]单冠化合物

Asfari^[17]和 Dozol^[18]分别合成了 1,3-二烷氧基杯[4]冠-6。后经改进^[19],先用 K_2CO_3 催化对杯芳烃进行二烷氧基化,然后用 Cs_2CO_3 催化,在乙腈溶液中回流。合成路线如下:

1,3-二烷氧基杯[4]冠-6 的产率大于 80%。作者认为, Cs^+ 在关环反应中起模板作用。Casnati 等^[20]合成 1,3-二烷氧基杯[4]冠- n 的产率为 63%~85%。童利斌^[21]按此路线合成的 4 种杯[4]冠-6 化合物产率均高于 70%。

采用两步法合成 1,3-二烷氧基杯[4]单冠化合物时,先烷基化还是先冠醚桥联,对目标产物有很大影响。先冠醚桥联时,难以控制杯芳烃和多甘油二甲苯磺酸酯比例,可能生成不易与单冠化合物分离的双冠化合物,进一步烷氧基化时,易导致冠醚链断裂,形成多种副产物;反之,先烷基化,后桥联,则反应条件容易控制,产率较高。此外,合成一定构象的杯冠化合物,反应温度、溶剂性质和用量,尤其是催化碱的用量均将影响产物产率和构象。

2 杯冠化合物对 Cs^+ 的萃取

Hill^[22]对 6 种杯[4]芳烃桥状衍生物的研究表明:即使 Na^+ 浓度达 4 mol/L,这些杯冠化合物仍能选择性萃取 Cs^+ 。表 1 列出几种杯[4]芳烃冠-6 与冠醚对 Cs^+ 和 Na^+ 的分配比 D 及分离系数 (Cs^+/Na^+)。

表 1 杯冠化合物和冠醚化合物对 Cs^+/Na^+ 的萃取能力

Table 1 Extraction of cesium and sodium selectivity Cs^+/Na^+ with calix[4] crowns and crown ether

萃取剂	$D(Na^+)$	$D(Cs^+)$	(Cs^+/Na^+)
25,27-异丙氧基杯[4]芳烃-冠-6	$<10^{-3}$	28.5	$>2.85 \times 10^4$
25,27-二(2-硝基苯氧基辛氧基)杯[4]芳烃-冠-6	$<10^{-3}$	23	$>2.3 \times 10^4$
25,27-二正辛氧基杯[4]芳烃-冠-6	$<10^{-3}$	33	$>3.3 \times 10^4$
双冠-6-杯[4]芳烃	1.3×10^{-2}	19.5	1.5×10^3
双(1,2-苯并-冠-6)杯[4]芳烃	1.7×10^{-3}	32.5	1.9×10^4
双(1,2-萘并-冠-6)杯[4]芳烃	$<10^{-3}$	29.5	$>2.95 \times 10^4$
正癸基苯并 21-冠-7	1.3×10^{-3}	0.3	250

注:硝酸浓度为 1 mol/L;碱金属离子浓度为 0.5 mmol/L

Dozol 等^[23,24]对 40 多种冠醚和取代的杯[*n*]芳烃($n=4\sim 6$)衍生物进行了研究,得到如下结果:1) 低浓度的冠醚溶液对 Cs^+ 的萃取能力极低;2) 杯[4]芳烃冠-5 或冠-7 取代物对 Cs^+ 的萃取分配比很低是因含 5 或 7 个氧原子的醚链与杯芳烃的苯酚-亚甲基环形成的空穴大小与 Cs^+ 的半径不匹配所致;3) 用含 6 个氧原子的聚乙二醇链将杯[4]芳烃对位上的两个苯酚单元连接起来的二丙氧基杯[4]芳烃冠-6、二辛氧基杯[4]芳烃冠-6 或杯[4]芳烃的双冠-6 取代物对 Cs^+ 呈现出良好选择性。

2.1 结构效应

杯冠化合物对碱金属离子的配位和识别能力受多种因素影响。

2.1.1 桥联的冠醚链中氧原子数

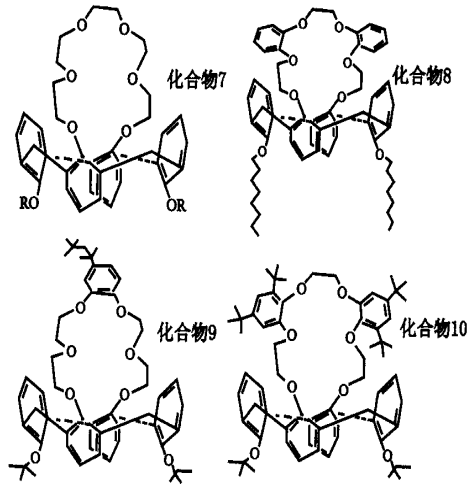
桥联的冠醚链中氧原子数增加,形成的空穴相应变大,杯冠化合物与离子半径较大的碱金属离子选择性配位。例如:杯[4]冠-4、杯[4]冠-5、杯[4]冠-6 分别对 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 有较好选择性。

2.1.2 杯芳烃单元的构象

杯芳烃单元构象不同的异构体对碱金属离子有不同的配位和识别能力。例如:1,3-二乙氧基杯[4]冠-4 对 Na^+ 的配位能力是部分锥式 > 锥式 > 1,3-交替^[25]; 1,3-二乙氧基杯[4]冠-5 对 K^+ 的配位能力是部分锥式 > 1,3-交替 > 锥式; 1,3-二乙氧基杯[4]冠-6 对 Cs^+ 的选择性是 1,3-交替式远大于锥式构象^[20]。所以,通常用 1,3-交替式的杯[4]冠-6 化合物萃取 Cs^+ 。

2.1.3 杯芳烃上沿或者冠醚链上的其它取代基

杯芳烃上沿或冠醚链上其它取代基团对杯冠化合物萃取 Cs^+ 选择性有一定影响。Dozol^[26]对含不同取代基的单冠化合物(化合物 7~10)的萃取性能进行了对比(表 2)。



由表 2 可见:取代基 R 中碳原子增加,对 Cs^+ 的萃取率随之增大,当 R 为甲基和乙基时,基本上不能萃取 Cs^+ ,原因是取代基太小,不能使杯冠化合物具有稳定构象;R 中的碳原子数大于 3 时,空间位阻效应使杯芳烃中的苯酚单元不能自由翻转而形成稳定 1,3-交替式构象,从而可与 Cs^+ 很好配位;苯并杯冠化合物 8、9、10 在有机相中溶解性比简单的杯冠化合物 7 好,但化合物 9 对 Cs^+ 的络合性能最好,因化合物 10 中冠醚链的苯环上的取代基阻止了 Cs^+ 离子进入,使得它不与 Cs^+ 络合。

表 2 不同杯[4]冠-6 化合物对 Cs^+ / Na^+ 的萃取能力

Table 2 Extraction of cesium and sodium selectivity Cs^+ / Na^+ with calix[4] crowns

化合物序号	萃取剂	$D(\text{Na}^+)$	$D(\text{Cs}^+)$	$(\text{Cs}^+ / \text{Na}^+)$
7	双甲氧基-杯[4]冠-6	3×10^{-3}	0.04	13
7	羟基乙氧基-杯[4]冠-6	4×10^{-3}	4.2	$> 4.2 \times 10^3$
7	双丙基氧基-杯[4]冠-6	1.8×10^{-3}	19.5	1.08×10^4
7	双异丙氧基-杯[4]冠-6	$< 10^{-3}$	28.5	$> 2.85 \times 10^4$
7	双正辛氧基-杯[4]冠-6	$< 10^{-3}$	33	$> 3.3 \times 10^4$
8	双正辛氧基-[4]-二苯并冠-6	$< 10^{-3}$	31	$> 3.1 \times 10^4$
9	双异丙氧基-杯[4]- (对辛基苯并)冠-6	$< 10^{-3}$	34	$> 3.4 \times 10^4$
10	双异丙氧基-杯[4]- (双异丁基苯并)冠-6	$< 10^{-3}$	0.017	17

注:水相 MNO_3 (M 是碱金属离子) 浓度 5×10^{-4} mol/L, HNO_3 浓度 1.0 mol/L; 有机相为 0.01 mol/L NPHE (1,2-硝基苯基己基醚) 杯冠化合物溶液

从化合物 8 与 CsPic (Pic 是苦味酸根) 络合物的 X 射线晶体衍射图可知, Cs⁺ 嵌在由二苯并冠-6 的氧原子和杯芳烃翻转苯酚环上的氧原子组成的极性空腔中。Cs⁺ 与极性空穴上的 6 个氧原子键合, 与其中 2 个酚羟基氧原子键合最强, 使冠醚链向下弯曲, 这使得 Cs⁺ 可与 Pic 上的一个酚羟基氧原子、一个亚硝基上的氧原子键合。可见, 在杯芳烃中苯环形成的大键与 Cs⁺ 存在键合作用, 即存在离子-键。

2.1.4 杯双冠化合物 Kim 等^[27] 合成了双丙氧基-杯[4]冠-5 和 1,3-2,4-杯[4]双冠-5 (表 3)。杯双冠化合物对所有碱金属离子的萃取性能均比单冠化合物好。作者认为, 杯芳烃骨架上增加一冠醚链使 4 个苯环组成的空腔刚性增强, 构象稳定, 更易接收客体离子。

表 3 杯冠化合物与碱金属离子络合物的络合常数和吉布思自由能

Table 3 Association constants and binding free energies of complexes of calixcrowns with alkali ions

萃取剂	离子	$\lg [K_a / (\text{mol L}^{-1})]$	$-G^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
双丙氧基-	Na ⁺	0.937	5.36
杯[4]冠-5	K ⁺	2.512	14.36
	Rb ⁺	2.098	11.97
	Cs ⁺	0.985	5.61
1,3-2,4-杯[4]双冠-5	Na ⁺	1.860	10.55
	K ⁺	3.497	19.97
	Rb ⁺	3.384	19.34
	Cs ⁺	2.036	11.64

韩国学者^[15] 研究了不对称双杯冠化合物对碱金属离子的萃取性能 (表 4)。由表 4 可见: 对于杯[4]双冠- $m+n$, $m=5$ 时 (表中前 3 种化合物), n 增大, 化合物对 K⁺ 的络合性能随之增强。作者解释为冠醚链增长拉动芳烃的苯环使之靠得更近, 使 K⁺-键增强, 从而增强了络合性能。对于 Cs⁺, 杯[4]双冠 6+6 络合性能最好。

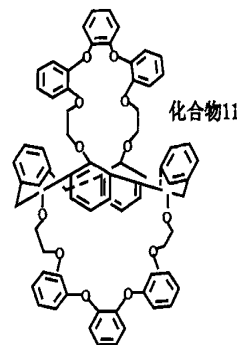
Asfari 等^[28] 合成的非对称双冠化合物 X 射线晶体衍射图表明: Cs⁺ 络合在苯环修饰的冠醚链空腔内。原因可能是苯环的存在使电子云发生变化, 从而使醚穴键合能力增强。但 Na⁺ 络合物晶体衍射却表明 Na⁺ 键合在无苯环修饰的醚穴中, 对此, 作者未给出合理解释。

表 4 杯双冠化合物与 K⁺ / Cs⁺ 络合物的络合常数和吉布思自由能

Table 4 Association constants and binding free energies of complexes of calixcrowns with K⁺ / Cs⁺

化合物	离子	$\lg [K_a / (\text{mol L}^{-1})]$	$-G^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
杯[4]双冠 5+5	K ⁺	9.48	53.50
	Cs ⁺	7.67	43.78
杯[4]双冠 5+6	K ⁺	9.57	54.12
	Cs ⁺	8.74	49.90
杯[4]双冠 5+7	K ⁺	9.65	55.13
	Cs ⁺	7.72	44.08
杯[4]双冠 6+6	K ⁺	7.52	42.95
	Cs ⁺	9.08	51.86
杯[4]双冠 6+7	K ⁺	7.51	42.86
	Cs ⁺	8.51	48.60

Asfari 等^[29] 的研究还表明: 杯[4]三苯并双冠-6 (化合物 11) 对 Na⁺ 无识别作用。这可能是苯环的取代使得以 sp^3 杂化的碳原子变为 sp^2 杂化, 醚穴平整而不适于与 Na⁺ 络合, 使分离系数 (Cs⁺ / Na⁺) 变好。



综上所述, 杯冠化合物对金属离子的萃取选择性取决于它们之间的匹配性^[30]。这里有两个主要因素: 杯穴醚穴的控制和离子-键的影响。一般说来, 双冠化合物比单冠的络合性能好; 醚链上有苯基或者萘基取代的比无取代基的选择性高; 对位取代基的影响也是不可忽略的因素^[16, 26, 31~33]。

2.2 杯冠化合物对 Cs⁺ 萃取的酸度效应^[34]

溶剂为 NPHE 时, 酸度增加, 分配系数随之增大, HNO₃ 浓度约为 2 mol/L 时, $D(\text{Cs}^+)$ 开始降低。这一规律可通过萃合物模型进行预测。低酸度下, (calix)(HNO₃)(CsNO₃) 络合物占主导, CsNO₃ 的热力学稳定性随酸度增加而增强; 酸度升高, (calix)(HNO₃)(H₂O)_n 络合物变为主, 阻止了对 Cs⁺ 离子的萃取。在冠醚

链上有苯环或萘环取代基、 HNO_3 浓度为 2~4 mol/L 时, $D(\text{Cs}^+)$ 很高。这可能是因为芳香烃取代基阻止了对 HNO_3 分子的萃取。以 30% NPHE-70% TPH 作溶剂、 HNO_3 浓度为 0~4 mol/L 时, $D(\text{Cs}^+)$ 持续升高。

3 萃取性能的分子模拟预测

采用分子模拟可在杯冠化合物合成前估计化合物的性能^[35], 这对新型分子的设计和动力学机理研究有重要意义^[36]。目前, 对此类化合物的分子模拟方法主要是分子动力学(MD)方法。在统计力学中, 分子动力学方法是指将系统运动方程组数值积分, 得到 N 个经典粒子系统的相轨道, 进而研究该系统的平衡热力学性质、结构动力学性质、非平衡输运性质等。

Dozol^[14]用 MD 方法计算了 6 种 1,3-交替构象杯[4]-双冠化合物对 Cs^+ 的匹配识别能力。6 种化合物分别是: 杯[4]-双(1,4-亚苯基)冠-6、杯[4]-双(1,3-亚苯基)冠-6、杯[4]-双冠-7、杯[4]-双冠-6、杯[4]-双(1,2-亚苯基)冠-6、杯[4]-双(二-1,2-亚苯基)冠-6。对于冠醚链上的 1,2-和 1,4-亚苯基取代基, 1,2-取代的比无苯并的杯冠化合物络合性能好, 但 1,4-取代的络合性能差。配位识别能力通过计算其 G 得出, 计算结果与实验结果相符^[37,38]。从计算中还可推断, 合成 1,3-亚苯基取代的杯冠化合物来萃取 Cs^+ 不值得。后来^[39]合成的不对称杯[4]双冠化合物一边是无苯并的冠醚链桥联, 另一边是 1,3-苯并冠醚链桥联, Cs^+ 络合在无苯并的醚穴中, 从而证实了上述推断。采用 MN-DO/ESP 标准电荷基组对杯[4]三苯并双冠-6(化合物 11)的计算结果表明: 该化合物与 Cs^+ 的匹配性甚好, 与 Na^+ 差^[40]。这一结果由实验进一步得到证实^[29]。

杯冠化合物与 Cs^+ 络合的立体构型用分子动力学模拟计算键长和键角得出。由计算结果可知: 对杯双冠化合物, 形成单核络合物比形成双核能量稳定; 未络合金属离子醚穴可能包含一水分子, 阻止 Cs^+ 进一步络合。计算得到了 1,3-交替构象杯芳烃形似一圆柱体, 杯穴大小与 Cs^+ 匹配。冠醚链部分以计算 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 形成的两面角确定其构象^[30]。以上计算与 X 射线衍射实验结果基本一致^[41]。

分子模拟技术可微观解释 Cs^+ 在杯冠化合物中的络合构象, 对络合机理的研究是一强有力工具, 也可通过预测新化合物对金属离子的配位识别性能, 从而指导新化合物的合成方向, 以提高研究工作的效率。

4 结束语

杯冠化合物对金属离子的选择性取决于两者间的匹配性, 既受杯穴醚穴控制, 又受离子-键影响。双冠化合物比单冠化合物络合性能好, 醚链上有苯基或萘基取代的比无取代基的对 Cs^+ 选择性高。

众多杯冠化合物中, 交替构象的杯[4]冠-6 化合物是分离 Cs^+ 的新型优良萃取剂。近年来, 主要对它的合成和选择性进行研究。将它应用于萃取 Cs^+ 的实际流程尚需进行以下几方面研究: 选择合适的萃取体系; 研究萃取体系的辐照稳定性; 确立萃取体系的最佳工艺流程; 进行模拟和真实料液实验研究。

用分子模拟技术可对杯冠化合物分子性质进行分子力学和分子动力学预优化后用计算量子化学方法 Gaussian 98 程序进行进一步精确计算, 这是今后一很有意义的研究课题。

参考文献:

- [1] 朱永贻. 三烷基氧膦萃取——由高放废液回收铯元素的有效方法[J]. 清华大学学报, 1992, 32(6): 1~5.
- [2] 何龙海. 冠醚萃取法从高放废液中去除铯的研究[D]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1993.
- [3] Schulz WW, Bray LA. Solvent Extraction Recovery of Product ^{137}Cs and ^{90}Sr From HNO_3 Solutions——A Technology Review and Assessment [J]. Sep Sci Technol, 1987, 22(2,3): 191~214.
- [4] Anon. Feasibility of Separation and Utilization of Cesium and Strontium From High-level Liquid Waste [A]. IAEA93: Technique Reports Series No356[C]. Vienna: IAEA, 1993. 26~32.
- [5] 李长和. 从高放废液中除去(回收) ^{137}Cs 和 ^{90}Sr [J]. 核科学与工程, 1994, 14(1): 86~92.
- [6] Alfieri C, Dradi E, Pochini A, et al. Synthesis and X-ray Crystal and Molecular Structure of a Novel Macrocyclic Ligand——Crowned *p*-*t*-Butyl-calix [4]arene [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1983,

- (19) :1 075 ~ 1 077.
- [7] Asfari Z, Weiss J, Pappalardo S, et al. Synthesis and Properties of Double-calix [4] arenes, Doubly-crowned Calix [4] arenes, and Double-calix-crowns [J]. *Pure Appl Chem*, 1993, 65(3) :585 ~ 590.
- [8] Asfari Z, Wenger S, Vicens J. New Complexing Macrocycles: The Calixcrowns [J]. *Supramol Sci*, 1994, 1:103 ~ 118.
- [9] Asfari Z, Wenger S, Vicens J. Calixcrowns and Related Molecules [J]. *Pure Appl Chem*, 1995, 67: 1 037 ~ 1 043.
- [10] Yamamoto H, Sakaki T, Shinkai S. Regioselective Synthesis of 1,2- and 1,3-bridged Calix [4] crowns What Are the Factors Controlling the Regioselectivity [J]. *Chem Lett*, 1994, 3:469 ~ 472.
- [11] Corrada G, Mario P, Placido N. Regioselective Synthesis of Calix [8] crowns by Direct Alkylation of *p*-tert-butylcalix [8] arene [J]. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37(22) :3 899 ~ 3 902.
- [12] Jiansen L, Yuanyin C, Xueran L. Selective Bridging of *p*-tert-butylcalix [6] arene With Polyethylene Glycol Ditosylates [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55: 10 365 ~ 10 374.
- [13] Dozol JF, Asfari Z, Hill C, et al. Calix(4)-bis-crown Compound Used in the Selective Separation of Caesium and Actinide (s) [P]. France: FR-0014245, 1992.
- [14] Asfari Z, Bressot C, Vicens J, et al. Doubly Crowned Calyx [4] arenas in the 1,3-alternate Conformation as Cesium-selective Carriers in Supported Liquid Membranes [J]. *Anal Chem*, 1995, 67: 3 133 ~ 3 139.
- [15] Kim JS, Lee KW, Sim W, et al. Calix [4] arenas Bridged With Two Different Crown Ether Loops: Influence of Crown Size on Metal Ion Recognition [J]. *Journal of Inclusion Phenomena Macrocyclic Chemistry*, 2000, 37:359 ~ 370.
- [16] Asfari Z, Nicolle X, Vicens J, et al. Ditopic Calix-crowns With Inequivalent Crown Loops: Synthesis and Structural Characterisation of an Unsymmetrical Calix [4] arene-biscrown-6 [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 1999, 33(3) :251 ~ 262.
- [17] Verboom W, Datta S, Asfari Z, et al. Tetra-*O*-alkylated Calyx [4] arenas in the 1,3-alternate Conformation [J]. *J Org Chem*, 1992, 57: 5 394 ~ 5 398.
- [18] Dozol JF, Rouquette H, Ungaro R, et al. Calix [4] arene Crown Ether and Preparation — Useful as Extractants for Caesium and Actinide [P]. France: FR-0004566, 1993.
- [19] Ungaro R, Casnati A, Ugozzoli F, et al. 1,3-dialkoxy-calix [4] arene-crowns-6 in 1,3-alternate Conformation: Cesium-selective Ligands That Exploit Cation-arene Interactions [J]. *Angew Chem Int Engl*, 1994, 33(14) :1 506 ~ 1 509.
- [20] Casnati a, Pochini A, Ungaro R, et al. Synthesis, Complexation, and Membrane Transport Studies of 1,3-alternate Calix [4] arene-crown-6 Conformers: A New Class of Cesium Selective Ionophores [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 2 767 ~ 2 777.
- [21] 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:清华大学核能技术设计研究院, 2000.
- [22] Hill C, Dozol JF, Lamare V, et al. Nuclear Waste Treatment by Means of Supported Liquid Membranes Containing Calixcrown Compounds [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1994, 19(1,4) :399 ~ 408.
- [23] Dozol JF, Rouquette H, Eymard S, et al. Extraction and Transport of Radioactive Cations Through SLMs With Functionalized Calixarenes: ISEC '96 [C]. Melbourne, Australia: ISEC, 1996. 1 333 ~ 1 338.
- [24] Dozol JF, Lamare V, Simon N, et al. New Calix [4] arene Crown for the Selective Extraction of Cesium: Goble '97 [C]. Yokohama, Japan: PNC and JAERI, 1997. 1 517 ~ 1 522.
- [25] Amamoto H, Shinkai S, Molecular Design of Calix [4] arene-based Sodium-selective Electrodes Which Show Remarkably High 10(5.0)-10(5.3) Sodium/Potassium Selectivity [J]. *Chem Lett*, 1994, (6) : 1 115 ~ 1 118.
- [26] Dozol JF, Schwing-Weill MJ, Arnaud-Neu F, et al. Extraction and Selective Separation of Long Lived Nuclides by Functionalized Macrocycles: EUR 19605 EN, Final Report [R]. Belgium: European Commission Nuclear Science and Technology, 1994 ~ 1998.
- [27] Kim JS, Lee WK, Ra DY, et al. Potassium Sensing Calix [4] arene Crown Ethers [J]. *Microchem J*, 1998, 59:464 ~ 471.
- [28] Asfari Z, Thuery P, Nierlich M, et al. Unsymmetrical Calix [4] -bis-crown-6 With Unequivalent Crown

- Loops[J]. *Tetrahedro Lett*, 1999, 40(3): 499 ~ 502.
- [29] Asfari Z, Lamare V, Dozol JF, et al. A Tribenzo Modified 1,3-calix[4]-bis-crown-6: A Highly Selective Receptor for Cesium [J]. *Tetrahedro Lett*, 1999, 40(4): 691 ~ 694.
- [30] Thuery P, Nierlich M, Bruan JC, et al. Crown Ether Conformations in 1,3-calix[4]arene-bis(Crown Ethers): Crystal Structures of a Cesium Complex and Solvent Adducts and Molecular Dynamics Simulations[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1997, 21(22): 4 191 ~ 4 202.
- [31] Abidi R, Asfari Z, Harrowdfield JM, et al. Synthesis, Structure and Complexation Properties of a Functionalised Calixcrown-6 Ligand, the 1,3-alternate Form of Calix[4]arene-1,3;2,4-bis[(5-ethoxycarbonyl-1,3-phenylene) crown-6] [J]. *An Quim*, 1996, 92(1): 51 ~ 56.
- [32] Asfari Z, Harrowdfield JM, Sobolev AN, et al. Structural Characterization of a Calix[4]arene Constrained to a 1,3-alternate Conformation by Polyether Bridging[J]. *Aust J Chem*, 1994, 47(4): 757 ~ 762.
- [33] Asfari Z, Harrowdfield JM, Sobolev AN, et al. Calix-crown Binding to Alkali Metal Cations Comparison of Two 1,3-alternate Calix[4]arene-bis-crown-5 Ligands [J]. *J Chem*, 1996, 49(2): 183 ~ 192.
- [34] Thuery P, Nierlich M, Lanare V, et al. Bis(Crown Ether) and Azobenzocrown Derivatives of Calix[4]arene a Review of Structural Information From Crystallographic and Modeling Studies[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2000, 36: 375 ~ 408.
- [35] 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.
- [36] 杨国生, 严波, 雷林. 三唑烯醇手性识别的分子力学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(11): 1 745 ~ 1 747.
- [37] Thuery P, Nierlich M, Bressot C, et al. Crystal and Molecular Structures of Binuclear Caesium Complexes With 1,3-calix[4]-bis-crown-6 and 1,3-calix[4]-bis-benzo-crown-6 [J]. *Journal Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1995, 23(4): 305 ~ 312.
- [38] Lamare V, Bressot C, Dozol JF, et al. Selective Extraction of Cesium at Tracer Level Concentration From a Sodium Nitrate Solution With Calix-crowns: Molecular Modeling Study of the Cs⁺/Na⁺ Selectivity[J]. *Sep Sci Technol*, 1997, 32(1~4): 175 ~ 191.
- [39] Duhart V, 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.
- [40] Lamare V, Dozol JF, Fuangwasdi S, et al. A New Calix[4]arene-bis(Crown Ether) Derivative Displaying an Improved Caesium Over Sodium Selectivity: Molecular Dynamics and Experimental Investigation of Alkali-metal Ion Complexation[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1999, 2: 271 ~ 284.
- [41] Asfari Z, Naumann C, Vicens J, et al. 1,3-calix[4]-bis-crown-6 Cesium Complexation Studies by Cs-133 and H-1-NMR Spectroscopy: Evidence for Mononuclear and Binuclear Complexes From X-ray Diffraction of Modeling of the Metal Complexation [J]. *New J Chem*, 1996, 20(11): 1 183 ~ 1 194.