



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106902553 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710184270.6

(22)申请日 2017.03.24

(71)申请人 贵州大学

地址 550025 贵州省贵阳市花溪区贵州大学北区

(72)发明人 姚宇清 陶朱 祝黔江 杨梅
王新颖 王成会

(74)专利代理机构 北京联创佳为专利事务所
(普通合伙) 11362

代理人 张梅

(51)Int.Cl.

B01D 21/01(2006.01)

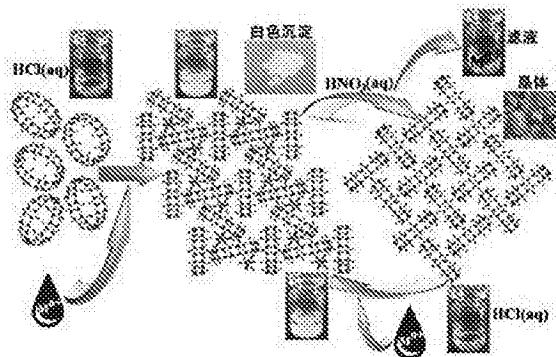
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用及应用方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用及应用方法，是基于十元瓜环超分子自组装体捕集、沉淀和释放金属离子。本发明能够有效广谱的捕集、沉淀金属离子，并在特定体系中捕集特定的金属离子，在捕集之后可以通过在硝酸体系中溶解结晶，得到不含金属离子的十元瓜环。



1. 一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用,其特征在于:是基于十元瓜环超分子自组装体捕集、沉淀和释放金属离子。
2. 根据权利要求1所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用,其特征在于:所述十元瓜环超分子自组装体是用于在特定体系中捕集特定金属离子。
3. 根据权利要求2所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用,其特征在于:所述特定体系为碱金属体系 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ,该体系中选择性的不沉淀 K^+ 。
4. 根据权利要求2所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用,其特征在于:所述特定体系为包含 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的碱土金属体系,该体系中选择性的沉淀 Ca^{2+} 。
5. 根据权利要求2所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用,其特征在于:所述特定体系为镧系稀土体系,该体系中选择性的沉淀轻稀土 La^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 。
6. 根据权利要求2所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用,其特征在于:所述特定体系包含 Cs^+ 、 Ba^{2+} 和 Ln^{3+} ,该体系中选择性的沉淀 Cs^+ 。
7. 根据权利要求2所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用,其特征在于:所述特定体系在ⅢA金属体系,该体系中选择性的沉淀 Ga^{3+} 。
8. 一种根据权利要求1-7任一项所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用的应用方法,其特征在于:是将所述自组装体用于捕集、沉淀金属离子,并通过将得到的沉淀物或晶体溶解于硝酸中得到晶体,对十元瓜环进行回收,同时对金属离子进行释放。
9. 根据权利要求8所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用的应用方法,其特征在于:包括如下步骤:
 - a. 将十元瓜环加入浓盐酸中,震荡,使其溶解,得A品;
 - b. 将金属盐加入水中,震荡,使其溶解,得B品;
 - c. 将A品与B品混合,得到白色沉淀物,过滤得到白色沉淀物;
 - d. 将上述得到的白色沉淀物加入硝酸溶液中,加热溶解,在空气中静置2~3天得到十元瓜环晶体。
10. 根据权利要求9所述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用的应用方法,其特征在于:所述白色沉淀物继续浸于原溶液中,并放置在空气中室温条件下存放1-3天可得到自组装体晶体;将自组装体晶体加入硝酸溶液中,加热溶解,在空气中静置,2~3天得到十元瓜环晶体。

一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用及应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超分子自组装体的应用及应用方法,特别是一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用及应用方法。

背景技术

[0002] 瓜环 (Cucurbit [n] uril), 又称葫芦脲, (简称CB [n] 或Q [n]), 因结构似南瓜而得名, 是继冠醚、环糊精、杯芳烃等大环化合物之后的又一类新型笼状主体化合物, 从结构性质上来看, 瓜环具有一个高度对称的疏水性空腔以及两端敞开且布满极性的羰基氧原子, 这种结构上面的特征使其能在溶液状态下选择性的包结大小尺寸合适的有机、无机及生物分子等小分子又或是与带有偶极或离子型化合物在端口处发生亲水性配位作用, 随着研究工作的深入进行, 瓜环渐渐应用于有机合成, 分子识别, 纳米材料, 催化, 分离等方面。十元瓜环作为瓜环合成过程中含量较低的产物, 于2002年Day研究组以Q[5]@Q[10]形式首次报道, 但因含量低, 难分离等因素, 限制了其的发展与应用。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于, 提供一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用及应用方法。本发明能够有效广谱的捕集、沉淀金属离子, 并在特定体系中捕集特定的金属离子, 在捕集之后可以通过在硝酸体系中溶解结晶, 得到不含金属离子的十元瓜环。

[0004] 本发明的技术方案: 一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 是基于十元瓜环超分子自组装体捕集、沉淀和释放金属离子。

[0005] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 所述十元瓜环超分子自组装体还用于在特定体系中捕集特定金属离子。

[0006] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 所述特定体系为碱金属体系 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ , 该体系中选择性的不沉淀 K^+ 。

[0007] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 所述特定体系为包含 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的碱土金属体系, 该体系中选择性的沉淀 Ca^{2+} 。

[0008] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 所述特定体系为镧系稀土体系, 该体系中选择性的沉淀轻稀土 La^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 。

[0009] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 所述特定体系包含 Cs^+ 、 Ba^{2+} 和 Ln^{3+} , 该体系中选择性的沉淀 Cs^+ 。

[0010] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 所述特定体系在ⅢA金属体系, 该体系中选择性的沉淀 Ga^{3+} 。

[0011] 一种前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用的应用方法, 是将所述自组装体用于捕集、沉淀金属离子, 并通过将得到的沉淀物或晶体溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 同时对金属离子进行释放。

[0012] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用的应用方法, 包括如下步骤:

- [0013] a. 将十元瓜环加入浓盐酸中, 震荡, 使其溶解, 得A品;
- [0014] b. 将金属盐加入水中, 震荡, 使其溶解, 得B品;
- [0015] c. 将A品与B品混合, 得到白色沉淀物, 过滤得到白色沉淀物;
- [0016] d. 将上述得到的白色沉淀物加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置2~3天得到十元瓜环晶体。

[0017] 前述的基于十元瓜环超分子自组装体的应用的应用方法, 所述白色沉淀物继续浸于原溶液中, 并放置在空气中室温条件下存放1~3天可得到自组装体晶体; 将自组装体晶体加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置, 2~3天得到十元瓜环晶体。

- [0018] 本发明的有益效果:

[0019] 本发明能够有效广谱的捕集、沉淀金属离子, 并再特定体系中捕集特定的金属离子, 并可以通过将得到的沉淀溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 对金属离子进行释放, 对探索瓜环的应用意义重大, 具有广泛的发展前景。

附图说明

- [0020] 图1为主体分子十元瓜环Q[10]的结构图;
- [0021] 图2为十元瓜环Q[10]+Ba²⁺的结构图与晶体细节图;
- [0022] 图3(a)为十元瓜环Q[10]+La³⁺的结构图;
- [0023] 图3(b)为十元瓜环Q[10]+Ce³⁺的结构图;
- [0024] 图4为十元瓜环Q[10]与BaCl₂沉淀的能谱图;
- [0025] 图5为十元瓜环Q[10]在碱金属体系中沉淀的能谱图;
- [0026] 图6为十元瓜环Q[10]在碱土金属体系中沉淀的能谱图;
- [0027] 图7为十元瓜环Q[10]在Cs⁺, Ba²⁺, Ln³⁺体系中沉淀的能谱图;
- [0028] 图8为十元瓜环Q[10]在镧系稀土金属体系中沉淀的能谱图;
- [0029] 图9为十元瓜环Q[10]在ⅢA金属体系中沉淀的能谱图;
- [0030] 图10为捕集金属离子得到的沉淀在硝酸体系中得到晶体的能谱图;
- [0031] 图11为本发明捕集和释放金属离子的原理示意图。

具体实施方式

- [0032] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明, 但并不作为对本发明限制的依据。

本发明的实施例

[0034] 实施例1、一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 十元瓜环的结构图如附图1所示, 其用于捕集、沉淀金属离子, 并通过将得到的沉淀溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 具体方法如下:

- [0035] a. 将20mg十元瓜环溶于2mL浓盐酸中, 震荡, 使其溶解, 得A品;
- [0036] b. 将2mg BaCl₂加入2mL水中, 震荡, 使其溶解, 得B品;
- [0037] c. 将A品与B品在烧杯中混合, 在混合的瞬间得到白色沉淀物, 过滤得到白色沉淀物, 通过能谱表征, 可知白色沉淀中含有Ba²⁺和瓜环, 如图4; 或者将该白色沉淀物浸于原溶液中, 放置在空气中室温条件下存放3天可得到晶体, 通过X射线单晶衍射仪表征可得到图2结构;

[0038] d. 将上述得到的沉淀或晶体17.9mg在加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置3天可以得到晶体14.4mg, 通过能谱表征可知晶体为十元瓜环, 不含金属离子, 如图10所示, 该晶体可以继续利用, 在盐酸体系中进行金属离子捕集、沉淀。

[0039] 实施例2、一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 其用于在镧系金属离子中捕集 La^{3+} 、 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 金属离子, 并通过将得到的沉淀溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 具体方法如下:

[0040] a. 将20mg十元瓜环加入浓盐酸中, 震荡, 使其溶解, 得A品;

[0041] b. 将14种镧系金属硝酸盐各2mg加入水中, 震荡, 使其溶解, 得B品;

[0042] c. 将A品与B品在烧杯中混合, 可以在混合的瞬间得到白色沉淀物, 过滤得到白色沉淀物, 通过能谱表征, 或者将该白色沉淀物浸于原溶液中, 放置在空气中室温条件下存放1天可得到晶体, 通过X射线单晶衍射仪表征;

[0043] d. 通过能谱实验结果可知得到的白色沉淀中有瓜环和La, Ce, Pr三种金属元素, 如附图8所示; 通过X射线单晶衍射仪结果可知有瓜环和La, Ce的两种结构, 分别为图3 (a) 和图3 (b) 所示结构;

[0044] e. 将上述得到的沉淀或晶体15.2mg在加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置3天可以得到晶体13.2mg, 通过能谱表征可知晶体为十元瓜环, 不含金属离子。该晶体可以继续利用, 在盐酸体系中进行金属离子捕集、沉淀。

[0045] 实施例3、一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 其用于在碱金属体系 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 中选择性的不沉淀 K^+ , 并通过将得到的沉淀溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 具体方法如下:

[0046] a. 将20mg十元瓜环加入浓盐酸中, 震荡, 使其溶解, 得A品;

[0047] b. 将 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 硝酸盐各2mg加入水中, 震荡, 使其溶解, 得B品;

[0048] c. 将A品与B品在烧杯中混合, 可以在混合的瞬间得到白色沉淀物, 过滤得到白色沉淀物, 通过能谱表征, 或者将该白色沉淀物浸于原溶液中, 放置在空气中室温条件下存放1天可得到晶体, 通过X射线单晶衍射仪表征;

[0049] d. 通过能谱实验结果可知得到的白色沉淀中有瓜环和 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 三种金属元素; 沉淀的能谱图如附图5所示;

[0050] e. 将上述得到的沉淀或晶体16.3mg在加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置3天内可以得到晶体13.6mg, 通过能谱表征可知晶体为十元瓜环, 不含金属离子。该晶体可以继续利用, 在盐酸体系中进行金属离子捕集、沉淀。

[0051] 实施例4、一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 其用于在包含 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的碱土金属体系中选择性的沉淀 Ca^{2+} , 并通过将得到的沉淀溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 具体方法如下:

[0052] a. 将20mg十元瓜环加入浓盐酸中, 震荡, 使其溶解, 得A品;

[0053] b. 将 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 金属硝酸盐各2mg加入水中, 震荡, 使其溶解, 得B品;

[0054] c. 将A品与B品在烧杯中混合, 可以在混合的瞬间得到白色沉淀物, 过滤得到白色沉淀物, 通过能谱表征, 或者将该白色沉淀物浸于原溶液中, 放置在空气中室温条件下存放1天可得到晶体, 通过X射线单晶衍射仪表征;

[0055] d. 通过能谱实验结果可知得到的白色沉淀中有瓜环和 Ca^{2+} 金属元素; 沉淀的能谱

图如附图6所示；

[0056] e. 将上述得到的沉淀或晶体18.8mg在加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置3天可以得到晶体16.9mg, 通过能谱表征可知晶体为十元瓜环, 不含金属离子; 该晶体可以继续利用, 在盐酸体系中进行金属离子捕集、沉淀。

[0057] 实施例5、一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 其用于在包含 Cs^+ 、 Ba^{2+} 和 Ln^{3+} 中选择性的沉淀 Cs^+ 金属离子, 并通过将得到的沉淀溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 具体方法如下:

[0058] a. 将20mg十元瓜环加入浓盐酸中, 震荡, 使其溶解, 得A品;

[0059] b. 将 Cs^+ 、 Ba^{2+} 和 Ln^{3+} 金属硝酸盐各2mg加入水中, 震荡, 使其溶解, 得B品;

[0060] c. 将A品与B品在烧杯中混合, 可以在混合的瞬间得到白色沉淀物, 过滤得到白色沉淀物, 通过能谱表征, 或者将该白色沉淀物浸于原溶液中, 放置在空气中室温条件下存放1天可得到晶体, 通过X射线单晶衍射仪表征;

[0061] d. 通过能谱实验结果可知得到的白色沉淀中有瓜环和 Cs^+ 金属元素; 沉淀能谱图如附图7所示;

[0062] e. 将上述得到的沉淀或晶体16.2mg在加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置3天可以得到晶体13.3mg, 通过能谱表征可知晶体为十元瓜环, 不含金属离子。该晶体可以继续利用, 在盐酸体系中进行金属离子捕集、沉淀。

[0063] 实施例6、一种基于十元瓜环超分子自组装体的应用, 其用于在Ⅲ_A金属体系中选择性的沉淀 Ga^{3+} , 并通过将得到的沉淀溶解于硝酸中得到晶体, 对十元瓜环进行回收, 具体方法如下:

[0064] a. 将20mg十元瓜环加入浓盐酸中, 震荡, 使其溶解, 得A品;

[0065] b. 将Ⅲ_A金属体系金属硝酸盐各2mg加入水中, 震荡, 使其溶解, 得B品;

[0066] c. 将A品与B品在烧杯中混合, 可以在混合的瞬间得到白色沉淀物, 过滤得到白色沉淀物, 通过能谱表征, 或者将该白色沉淀物浸于原溶液中, 放置在空气中室温条件下存放1天可得到晶体, 通过X射线单晶衍射仪表征;

[0067] d. 通过能谱实验结果可知得到的白色沉淀中有瓜环和 Ga^{3+} 金属元素; 沉淀的能谱图如附图9所示;

[0068] e. 将上述得到的沉淀或晶体17.0mg在加入硝酸溶液中, 加热溶解, 在空气中静置3天可以得到晶体15.1mg, 通过能谱表征可知晶体为十元瓜环, 不含金属离子。该晶体可以继续利用, 在盐酸体系中进行金属离子捕集、沉淀。

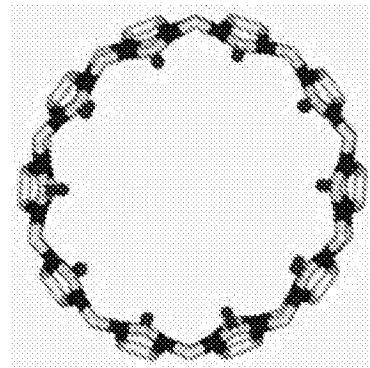


图1

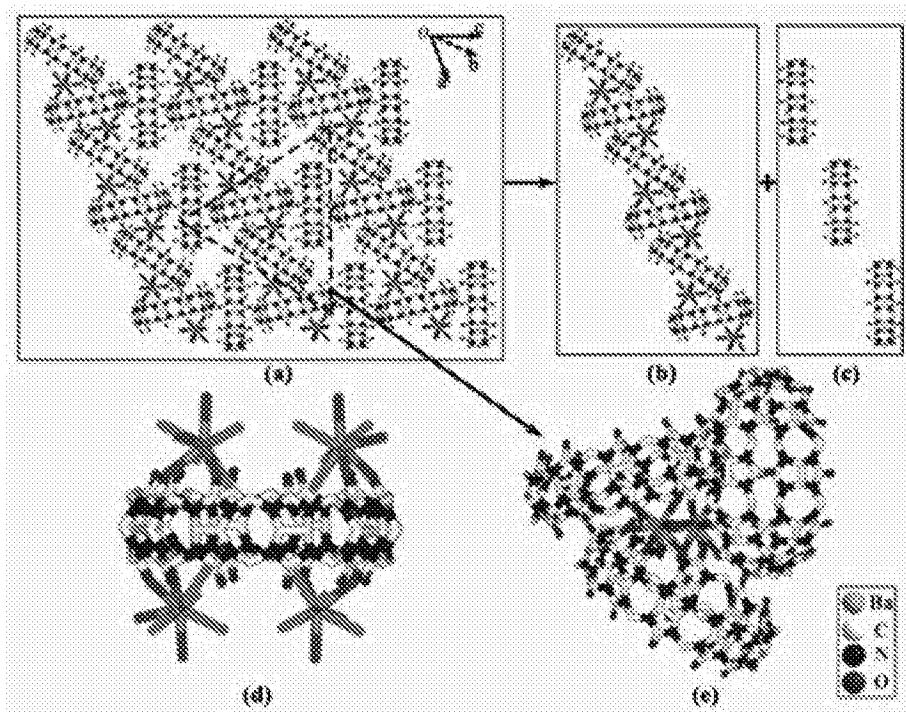


图2

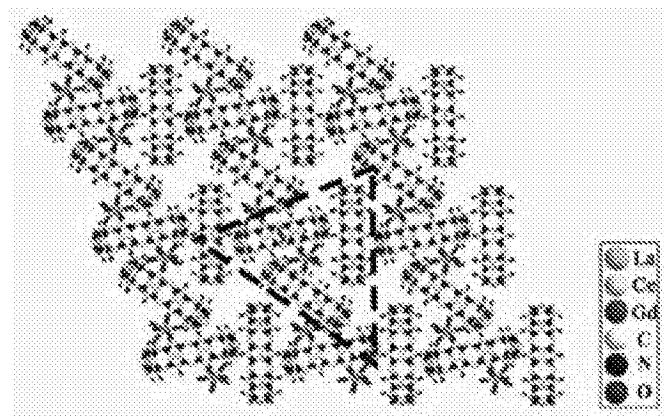


图3 (a)

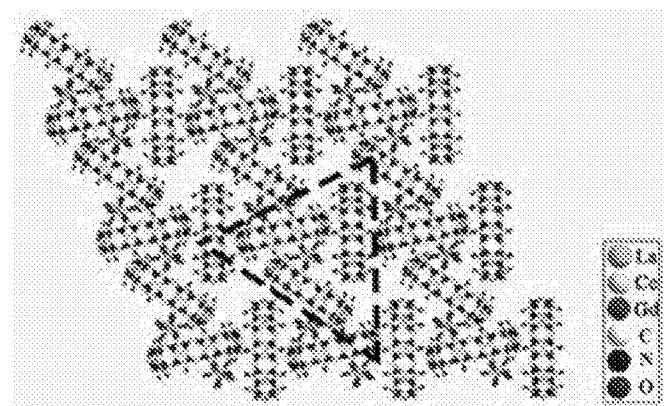


图3 (b)

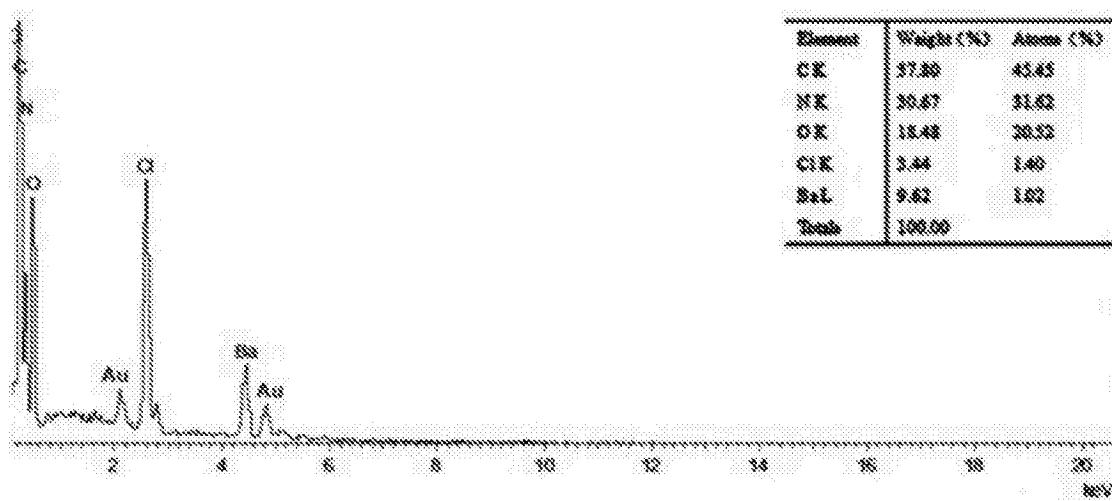


图4

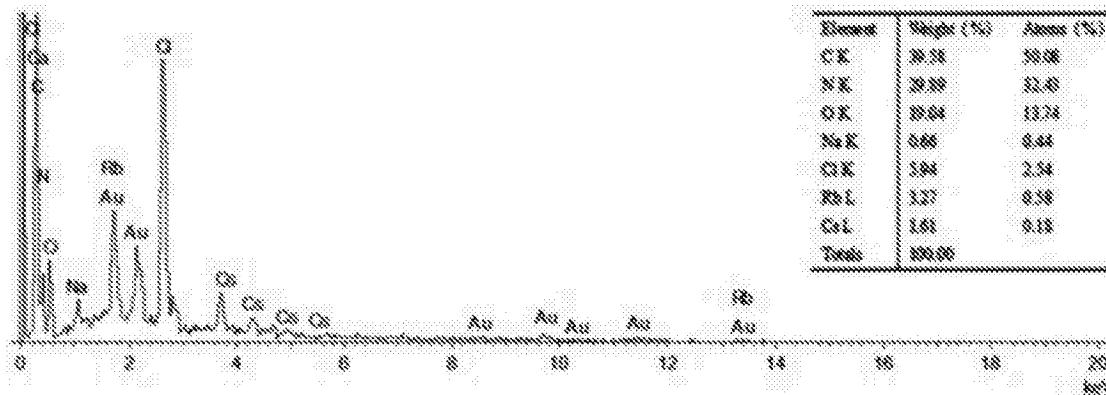


图5

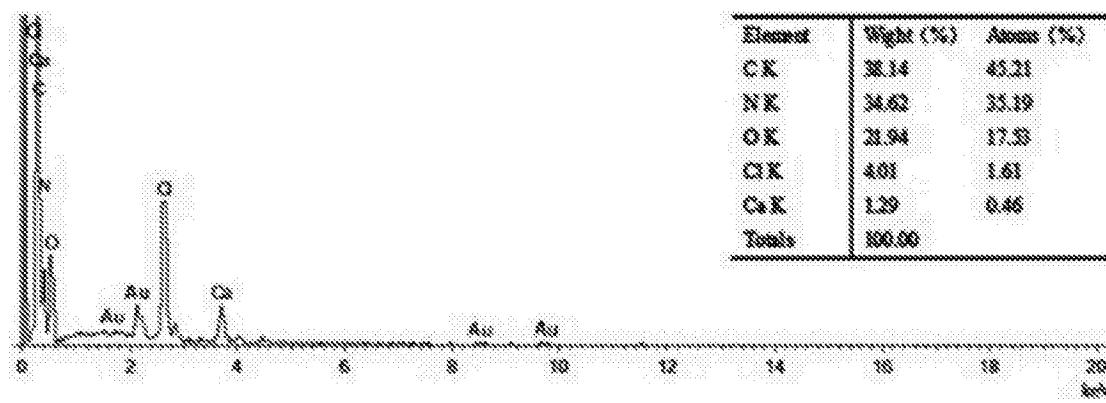


图6

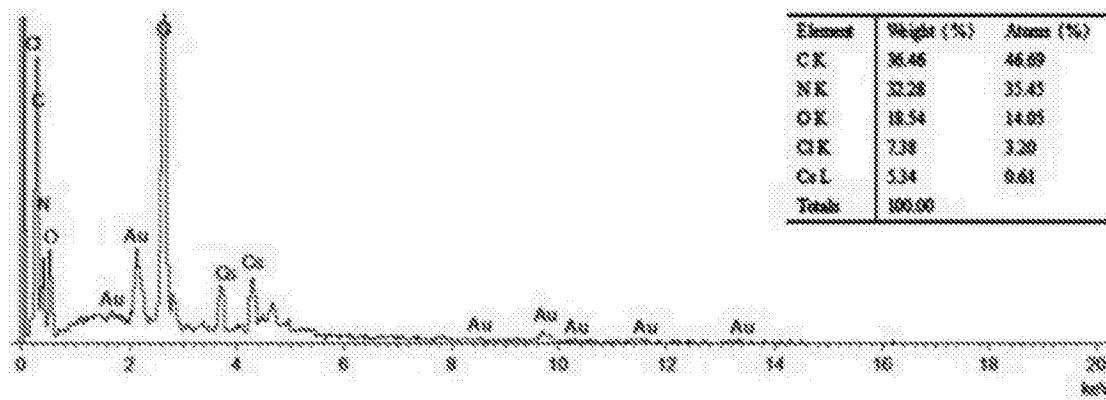


图7

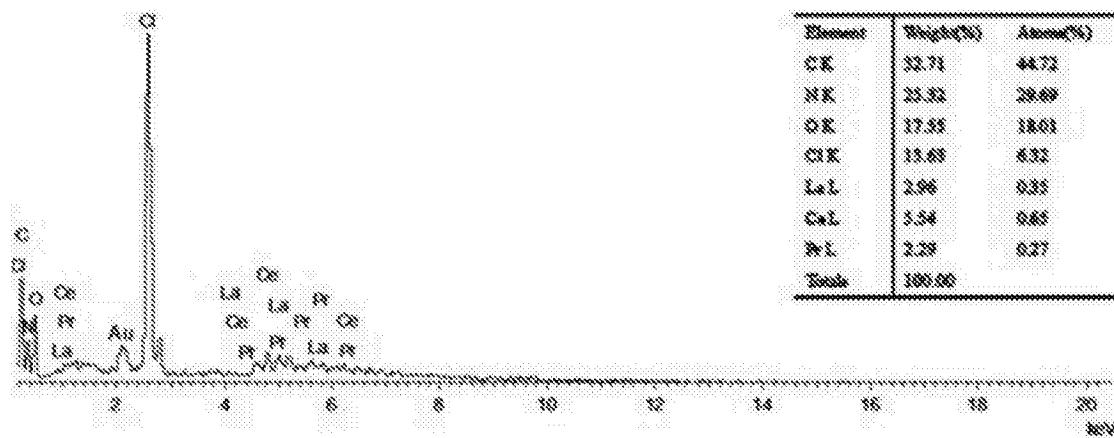


图8

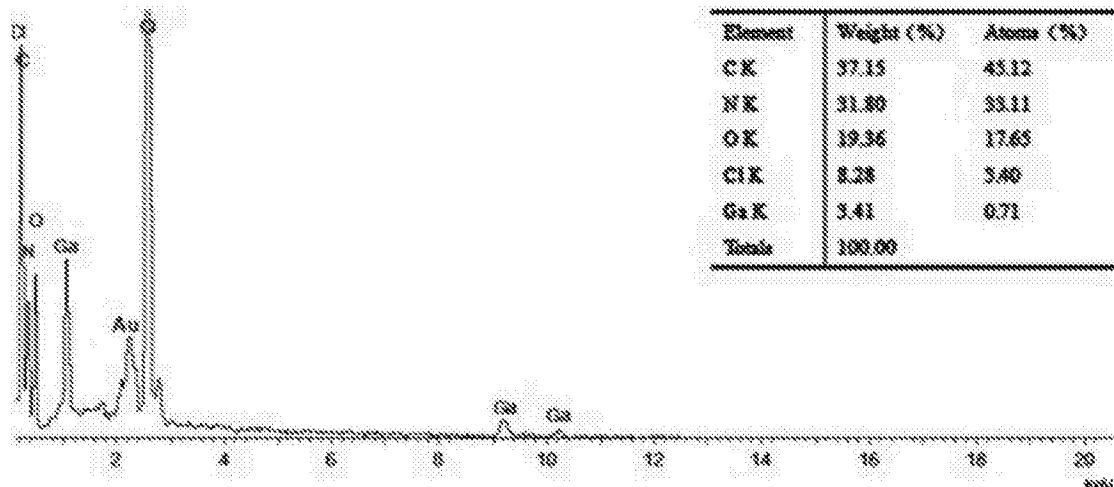


图9

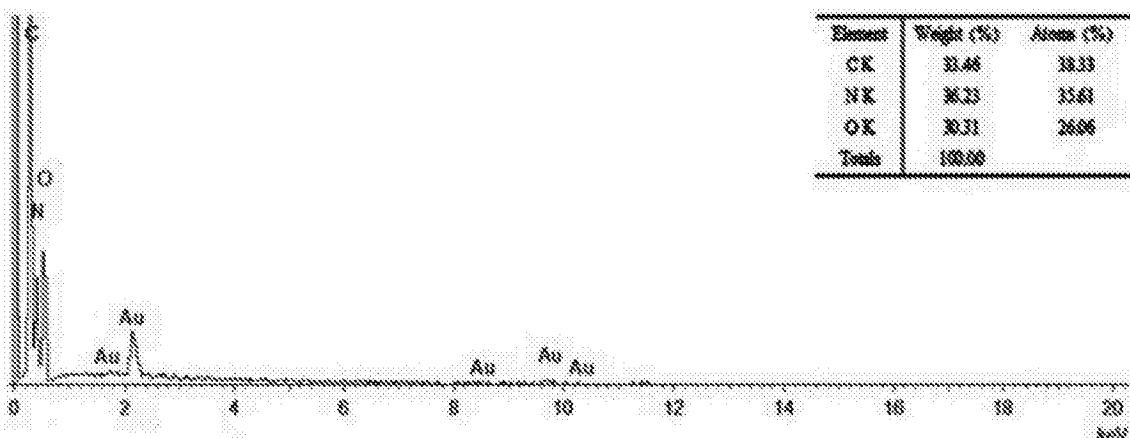


图10

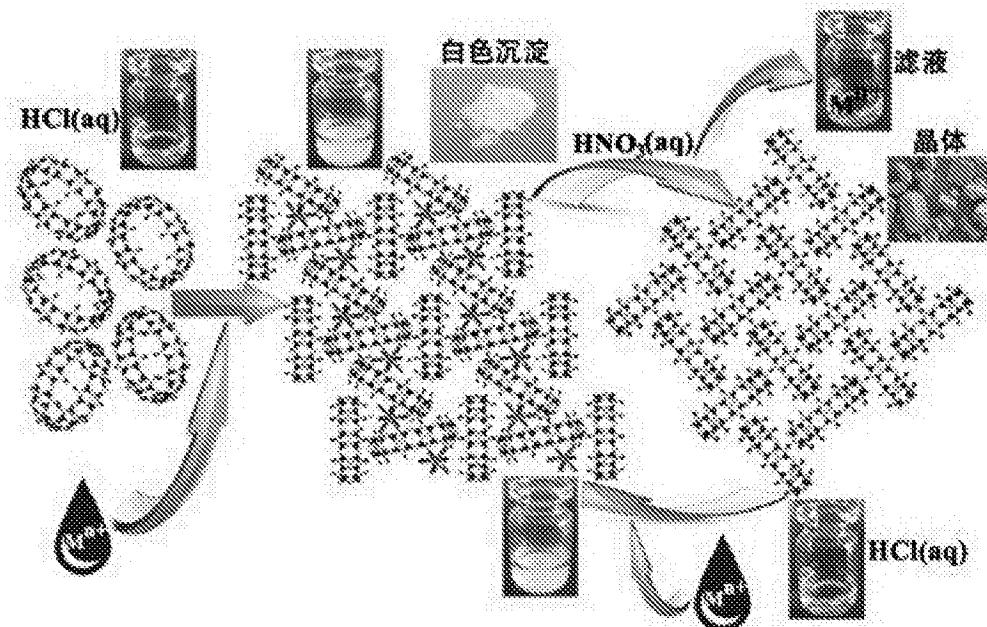


图11