

二苯并-18-冠-6 在交联聚乙烯醇微球表面的固载化

王世伟， 高保娇
(中北大学化学工程系, 太原 030051)

摘要：通过氯甲基化反应, 将冠醚二苯并-18-冠-6 (DBC) 转变为氯甲基化的冠醚(CMDBC), 使交联聚乙烯醇(CPVA)微球表面的羟基与 CMDBC 之间发生亲核取代反应, 从而实现冠醚的固载化, 制得了固载有冠醚的功能微球 DBC-CPVA。在建立了冠醚 DBC 固载量测定方法(溴百里香酚蓝-固相萃取法)的基础上, 重点研究了主要因素对 DBC 固载化过程的影响规律。结果表明: 反应温度与溶剂性质对 DBC 在 CPVA 微球上的固载化反应有较大的影响, 在 70 °C 极性较强的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中, 可制得冠醚 DBC 固载量为 1.72 mmol/g 的 DBC-CPVA 功能微球。

关键词：二苯并-18-冠-6; 氯甲基化; 交联聚乙烯醇微球; 固载化; 钾离子

中图分类号：O631 **文献标志码：**A **文章编号：**1008-9357(2009)04-0343-06

Immobilizing Dibenzo-18-Crown-6 on Crosslinked Polyvinyl Alcohol Microspheres

WANG Shi-wei, GAO Bao-jiao
(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Crown ether dibenzo-18-crown-6 (DBC) was chloromethylated using 1,4-bis(chloromethoxy)butane (BCMB) as chloromethylation reagent. DBC was transferred into chloromethylated crown ether CMDBC. The nucleophilic substitution between chloromethyl groups of CMDBC and the hydroxyl groups of crosslinked polyvinyl alcohol (CPVA) microspheres was carried out, and immobilization of DBC on CPVA microspheres was realized, resulting in functional microspheres DBC-CPVA. Based on setting up the method to determine the immobilization amount of DBC, bromothymol blue-solid extraction method, effects of main factors on the immobilization reaction were mainly investigated. Results show that the reaction temperature and solvent polarity affect the immobilization reaction greatly, and the microspheres DBC-CPVA with a DBC immobilization amount of 1.72 mmol/g can be obtained at 70 °C and in DFM solvent with stronger polarity.

Key words: dibenzo-18-crown-6; chloromethylation; crosslinked polyvinyl alcohol microsphere; immobilization; potassium ion

冠醚类大环化合物是一类人工合成的受体, 凭借离子-偶极相互作用, 可与金属离子产生主-客体结合, 在其大环空穴内与金属离子形成稳定的络合物(也有环外夹心式的结合模式), 且根据其环空穴与金属离子的匹配程度, 对金属离子具有选择性的结合能力^[1-2]。冠醚化合物对金属离子的选择结合性能使其在众多科技领域具有重要的应用价值, 比如可用于金属离子的分离、富集与分析检测、离子在介质中的传输、化学传感

收稿日期: 2009-09-27

基金项目: 山西省自然科学基金(2008021013)

作者简介: 王世伟(1983-), 男, 河南新乡人, 硕士生, 主要从事功能高分子材料的研究。E-mail: 150tiankong@163.com

通讯联系人: 高保娇, E-mail: gaobaojiao@126.com

器的构建、新型离子选择电极的制备、用作色谱固定相及相转移催化剂、用于金属酶的模拟及分子识别的研究等^[3-10],近几十年来,科技工作者对于冠醚的分子设计、合成与应用进行了大量的研究。

但是,在小分子冠醚的应用过程中尚存在一些问题,如不易从体系中分离出来、难以重复使用,而且冠醚化合物一般具有毒性,对环境会造成一定的危害。以聚合物为载体,实现冠醚化合物的固定化,是解决这些问题的良好途径,因此,近年来关于冠醚在聚合物材料表面的固载化研究备受关注^[11-12]。制备聚合物固载的冠醚,其方法基本可分为两种:含冠醚单体的聚合;冠醚化合物在聚合物材料上的化学键合。第 2 种方法比较容易实现,故被广泛采用。本文以交联聚乙烯醇(CPVA)微球为载体,实现了二苯并-18-冠-6(DBC)的固载化:首先采用无致癌毒性的氯甲基化试剂 1,4-二氯甲氧基丁烷使 DBC 得以氯甲基化;然后使氯甲基化的 DBC 与 CPVA 微球表面的羟基发生亲核取代反应,制得了化学键合有冠醚的功能微球 DBC-CPVA,类似的研究尚鲜见文献报道。本文的研究结果对于拓宽冠醚的使用范围(比如固相萃取、三相相转移催化、色谱分离等)、提高冠醚的使用效率具有重要的参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯醇(PVA):聚合度为 2200,山西三维化工有限公司;戊二醛: $\omega=0.50$ 的水溶液,分析纯,天津市百世化工有限公司;液体石蜡:化学纯,天津市巴斯夫化工有限公司;山梨醇酐单硬脂酸酯(Span 60):化学纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB),试剂级别按文献[13]自制;无水四氯化锡:分析纯,天津市元立化工有限公司;二苯并-18 冠-6(DBC):分析纯,黄岩高仕医药化工有限公司;溴百里香酚蓝(BMB):分析纯,沈阳市试剂三厂;氯化钾:分析纯,沈阳市试剂五厂;其他试剂均为市售分析纯。

美国 Perkin Elmer 公司 1700 型傅里叶红外光谱仪;上海第三分析仪器厂 721 分光光度计;美国 Thermo 公司 SoLAAR-AA 原子吸收光谱仪。

1.2 交联聚乙烯醇微球的制备与表征

在搅拌下将 0.16 g 分散剂 Span 60 溶于 20 mL 液体石蜡中,构成连续相油相,加入到装有搅拌器、冷凝管与温度计的四口瓶中;将 8 mL PVA 溶液($\omega=0.05$)和 1 mL 戊二醛水溶液($\omega=0.50$)混溶,构成分散相水相,并将 1 mL 浓度为 1 mol/L 的催化剂盐酸加入水相中;将水相加入到油相中,搅拌,使两相充分分散形成反相悬浮体系,将体系温度升高到 65 ℃,恒温下交联成球反应 7 h,得到半透明的微球。过滤分离出微球,用乙醚与蒸馏水洗涤多次,真空干燥至恒重,即得交联聚乙烯醇微球 CPVA。采用 KBr 压片法测定交联聚乙烯醇微球的红外吸收光谱,表征其化学结构;使用扫描电子显微镜(SEM)观察微球的形貌;用带有测微尺的光学显微镜测定微球的平均粒径。本文制备了平均粒径在 100~200 μm、球形度良好的交联聚乙烯醇微球 CPVA,其化学结构示于图 1。

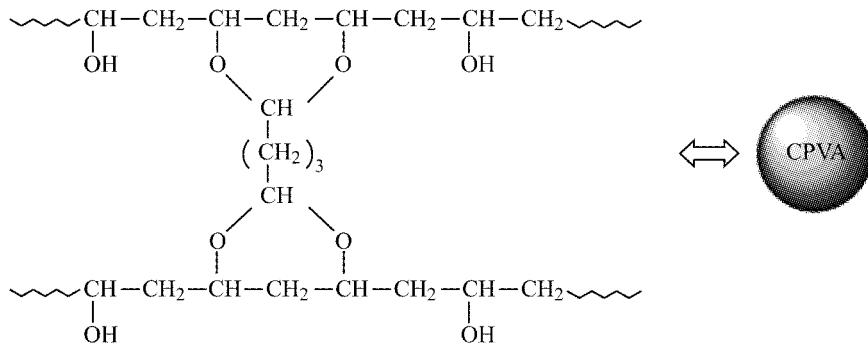


图 1 交联聚乙醇微球的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of crosslinked polyvinyl alcohol microspheres

1.3 DBC 的氯甲基化及产物的表征

在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中依次加入 8 mL BCMB、6 mL 氯仿和 0.20 mL 无水四氯化锡,搅拌形成溶液;滴加 20 mL 溶有 0.5 g DBC 的氯仿溶液,50 min 内滴加完毕,常温下反应 2

h。结束反应后,向混合液中加入1 mol/L的稀盐酸20 mL,搅拌,油水分相后分离出有机相,用去离子水洗至中性,然后将有机相旋蒸浓缩,进一步干燥后得到白色固体,用丙酮与氯仿的混合溶剂(体积比为1/3)重结晶,得到白色粉末状晶体,即为氯甲基化的二苯并-18-冠-6(CMDBC)。通过红外光谱(FT-IR)、质谱(MS)、核磁共振谱(¹H-NMR与¹³C-NMR)表征CMDBC的化学结构,确认了CMDBC为具有对称(氯甲基)取代的四氯甲基二苯并-18-冠-6,其化学结构示于图2。

1.4 冠醚 DBC 在 CPVA 微球表面的固载及微球的表征

1.4.1 在 CPVA 微球表面的固载冠醚 DBC 将0.2 g 的交联微球CPVA加入到装有磁子、回流冷凝管及温度计的三口烧瓶中,加入10 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF),并使微球浸泡溶胀12 h;升温至70 °C后加入30 mL溶有0.2 g CMDBC的DMF溶液,再加入0.6 g Na₂CO₃,70 °C下恒温反应9 h,结束反应后,滤出产物微球,用DMF和蒸馏水多次浸泡洗涤,以除去物理附着的少量冠醚以及Na₂CO₃,真空干燥至恒重,即得固载有DBC的微球DBC-CPVA。

1.4.2 产物微球的表征 采用溴化钾压片法测定微球DBC-CPVA的红外光谱,并与交联微球CPVA的红外光谱进行比较,确认DBC在微球上的化学固载量。

DBC与钾离子形成摩尔比为1:1的络合阳离子,而该络合阳离子与溴百里香酚蓝阴离子可形成1:1的离子对,且此离子对可以从水相中被萃取到有机相^[14],据此事实,建立溴百里香酚蓝-固相萃取法,测定功能微球DBC-CPVA表面冠醚DBC的固载量。在1.3×10⁻⁵~3.8×10⁻⁵ mol/L配制溴百里香酚蓝水溶液,采用分光光度法(λ=420 nm)测定其标准曲线;使用pH=6的缓冲溶液,配制含有氯化钾和溴百里香酚蓝的混合水溶液(浓度分别为1.3×10⁻² mol/L与0.9×10⁻² mol/L);准确称取质量约为0.02 g的微球DBC-CPVA,浸泡到20 mL上述水溶液中,在气浴恒温振荡器中恒温振荡5 h后,取上清液,稀释后用分光光度法测定溴百里香酚蓝的浓度,按式(1)计算DBC的固载量(I_A, mmol/g)。

$$I_A = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (1)$$

式(1)中:V(mL)为混合水溶液体积;c₀(mol/L)为溴百里香酚蓝的初始浓度;c(mol/L)为上清液中溴百里香酚蓝的浓度;m(g)为微球DBC-CPVA的质量。

同时,取相同的微球DBC-CPVA试样,在氯化钾溶液中浸泡5 h,使之对钾离子的结合达到饱和;真空干燥后采用原子吸收光谱法(AA),测定钾离子的结合量,即为功能微球表面冠醚DBC的固载量;将所得结果与AA结果相比较(见表1),两者十分接近,表明“溴百里香酚蓝-固相萃取法”可以准确地测定功能微球表面冠醚DBC的固载量。

表1 两种方法测定结果比较

Table 1 Comparison of determination results of two methods

Sample	I _A /(mmol·g ⁻¹)	
	Solid-phase extraction	AA method
1	0.586	0.591
2	1.574	1.569

1.5 考察各种因素对冠醚 DBC 固载化反应的影响

固定其他反应条件,分别系列地改变温度、溶剂种类以及溶剂用量,考察这些因素对冠醚DBC固载化反应的影响规律,同时确定适宜的反应条件。

2 结果与讨论

2.1 在 CPVA 微球表面固载 DBC 的化学过程

在路易斯酸催化剂的存在下,DBC的苯环与氯甲基化试剂BCMB之间,可发生亲电取代反应,从而使

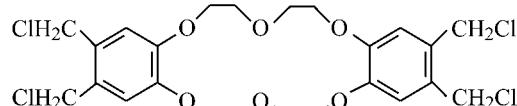
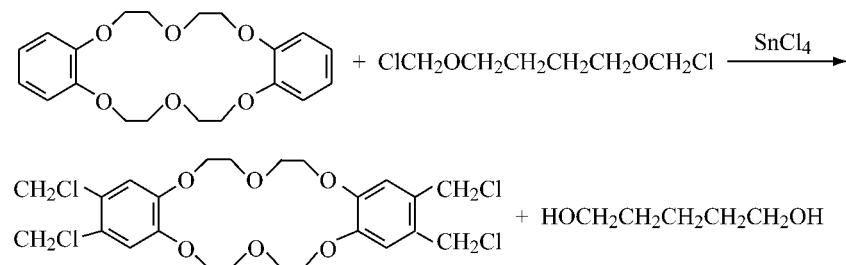


图2 CMDBC的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of CMDBC

DBC 得以氯甲基化,生成四氯甲基化的 CMDBC;交联聚乙烯醇微球 CPVA 表面含有大量的羟基,以 Na_2CO_3 为缚酸剂,CMDBC 的氯甲基与微球 CPVA 表面的羟基之间可发生亲核取代反应,形成醚键,从而将冠醚 DBC 化学固载到微球 CPVA 表面。在固载反应过程中,CMDBC 的 4 个氯甲基中,可能有多个氯甲基参与键合反应,这不会影响固载化冠醚在后续研究中的使用。在 CPVA 微球表面固载 DBC 的整个化学过程示于图 3 中。

(1) Chloromethylation reaction of DBC



(2) Immobilization reaction of DBC

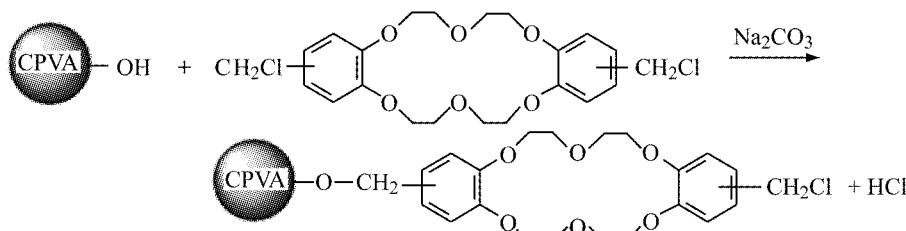


图 3 制备固载化冠醚 DBC-CPVA 的化学过程

Fig. 3 Chemical processes of preparing immobilized crown ether DBC-CPVA

2.3 冠醚固载化微球 DBC-CPVA 的表征

图 4 给出了 CPVA 与 DBC-CPVA 的红外光谱。在交联微球 CPVA 的红外光谱中,可以看到聚乙烯醇的特征吸收峰以及缩醛交联成醚反应后的特征吸收,其中 1150 cm^{-1} 处的峰为醚键 C—O—C 的特征吸收。而在产物微球 DBC-CPVA 的红外光谱中,于 1597 cm^{-1} 与 1510 cm^{-1} 处出现了苯环的特征吸收峰,而冠醚结构中的醚键特征吸收则与交联微球 CPVA 谱图中的醚键吸收重叠。红外光谱分析表明,经氯甲基冠醚 CMDBC 与交联微球 CPVA 羟基之间的亲核取代反应,DBC 已被化学固载在交联聚乙烯醇微球表面。

2.4 影响冠醚 DBC 固载化反应的主要因素

2.4.1 温度的影响 图 5 给出了冠醚 DBC 固载量随温度的变化曲线。从图 5 中可以看出:起初 DBC 固载量随反应时间的延长而增大,当反应进行到约 9 h 时,固载反应近于平衡,DBC 固载量几乎不再改变;随着温度的升高,取代反应的速率加快,相同反应时间内冠醚 DBC 的固载量增高,符合一般的化学动力学规律,且氯代烷的取代反应一般为吸热反应,从热力学角度看,升高温度也有利于反应的进行。图 5 显示,当反应温度为 70°C 时,固载量的变化已趋于缓慢,此时平衡固载量(曲线上近于水平段对应的固载量)达 1.72 mmol/g ,考虑到聚乙烯醇的玻璃化转变温度较低(85°C),故本研究取 70°C 为适宜的反应温度。

2.4.2 溶剂极性的影响 固定其他条件,采用 3 种可以溶解氯甲基冠醚 CMDBC 的溶剂 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAA)及 1,4-二氧六环(Dioxane),进行了固载化反应,冠醚 DBC 固载量随时间的变化曲线如图 6 所示。3 种溶剂的介电常数(ϵ)与极性常数($E_T(30)$)列于表 2。由表 2 可知,3 种溶剂极性大小的顺序为 DMF>DMAA>Dioxane。

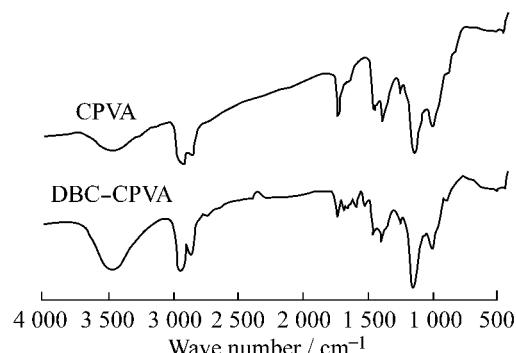


图 4 CPVA 与 DBC-CPVA 的红外光谱

Fig. 4 Infrerad spectra of CPVA and DBC-CPVA microspheres

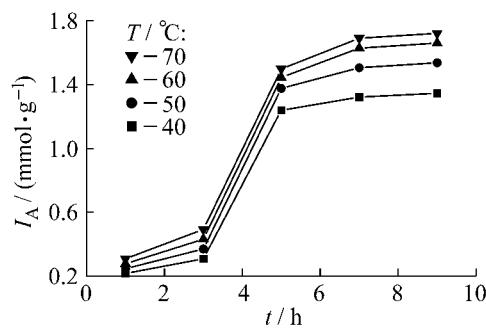


图 5 不同温度下 DBC 固载量随时间的变化

Fig. 5 Variation of immobilization amount of DBC with time at different temperature
Solvent: DMF; Solvent volume: 35 mL

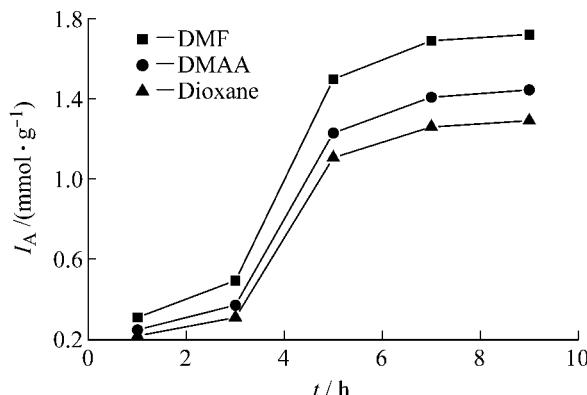


图 6 使用不同溶剂时 DBC 固载量随时间的变化

Fig. 6 Variation of immobilization amount of DBC with time with different solvents
Temperature: 70 °C; Solvent volume: 35 mL

表 2 各种溶剂的介电常数与极性常数

Table 2 Data of dielectric constant and polarity constant of various solvents

Substance	$\epsilon(25\text{ }^\circ\text{C})$	$E_T(30)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
DMF	12.8	183.3
DMAA	10.8	182.8
Dioxane	9.9	150.6

从图 6 中清楚地看到,在 3 种溶剂中取代反应速率的顺序为 DMF>DMAA>Dioxane,这与它们的极性顺序相一致。一方面,溶剂极性对氯代烷的取代反应的影响是比较大的,一般来说,溶剂的极性越强,与氯代烷之间的偶极-偶极相互作用就越强,CMDDBC 苄氯基团的 C—Cl 键就越容易断裂形成正碳离子,促进亲核取代反应的进行,故使用极性最强的 DMF 时,取代反应的效果最好,DBC 的固载量最高(1.72 mmol/g);另一方面,溶剂的极性影响交联微球 CPVA 的溶胀性能,聚乙烯醇是极性强的聚合物,溶剂极性越强,交联微球 CPVA 的溶胀性能越好,交联网络能充分伸展开来,PVA 大分子链中的羟基可充分暴露在溶剂中,CMDDBC 分子也可较顺利地扩散进入交联网络中,促使两者之间顺利地发生亲核取代反应,促进冠醚 DBC 在交联微球 CPVA 表面的固载。

2.4.3 溶剂用量的影响 使用 DMF 为溶剂,固定其他条件(微球 CPVA 的质量为 0.2 g、CMDDBC 的质量为 0.2 g、温度为 70 °C),改变 DMF 的用量,进行固载化反应,图 7 为不同体系冠醚 DBC 固载量随时间的变化曲线。图 7 显示,当固定其他条件,改变溶剂 DMF 的用量时,冠醚固载化反应的效果是不同的,为了更清楚地显示溶剂用量对固载化反应的影响,以图 7 中各体系的平衡固载量(9 h 的固载量)对 DMF 的体积绘制曲线得到图 8。

图 7 与图 8 显示,冠醚 DBC 的固载量随溶剂用量的增大呈现先上升后下降的变化规律,当 DMF 的用量在 35~40 mL 时,固载量具有最大值(1.72 mmol/g),微球的溶胀性能与反应物的浓度效应协同导致了此实验结果。当溶剂 DMF 的用量较小时,微球 CPVA 的溶胀性能随溶剂用量增大而增强,有利于取代反应的进行,故冠醚 DBC 的固载量随溶剂用量而增大;但是当溶剂 DMF 的用量过大时,溶液中的反应物 CMDDBC 浓度将变得过低,稀释效应将导致取代反应的速率降低,对取代反应不利,故冠醚 DBC 的固载量随溶剂用量的增大反而下降。因此,对于冠醚的固载化反应,溶剂的用量需要适当。对于本研究体系,溶剂 DMF 的适宜用量为 35~40 mL。

3 结 论

以无致癌毒性的 BCMB 为氯甲基化试剂,可顺利地实现 DBC 的氯甲基化反应,通过氯甲基化产物 CMDDBC 与交联聚乙烯醇微球 CPVA 表面的羟基之间的亲核取代反应,可实现冠醚的固载化,制得固载有冠

醚的功能微球 DBC-CPVA。本文所建立的“溴百里香酚蓝-固相萃取法”可用来准确地测定冠醚 DBC 的固载量。在较高温度并使用极性较强的溶剂有利于冠醚 DBC 在微球 CPVA 表面上的固载键合。

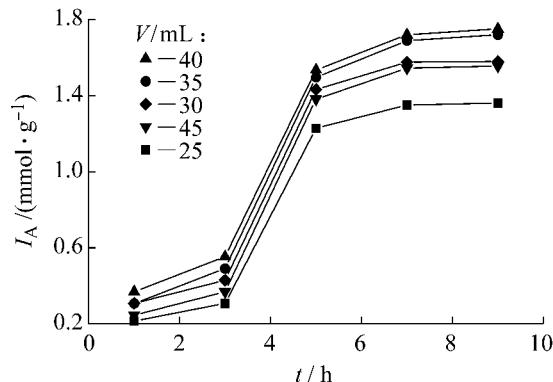


图 7 使用不同体积的溶剂 DMF 时 DBC 固载量随时间的变化

Fig. 7 Variation of immobilization amount of DBC with time using different volumes of DMF
Temperature: 70 °C; Solvent: DMF

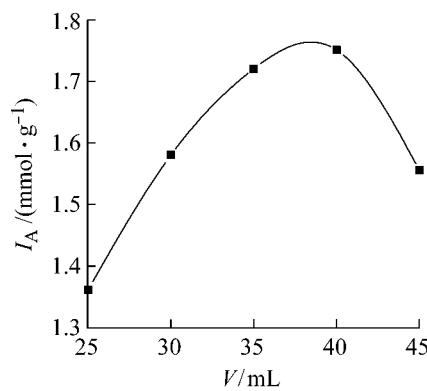


图 8 DBC 固载量与溶剂体积的关系曲线

Fig. 8 Relationship curve between immobilization amount of DBC and solvent volume

参考文献：

- [1] Saleh M I, Kusrini E, Fun H K, et al. Structural and selectivity of 18-crown-6 ligand in lanthanide-picrate complexes [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2008, 693(15): 2561-2571.
- [2] Moriuchi Kawakami T, Aoki R, Morita K, et al. Conformational analysis of 12-crown-3 and sodium ion selectivity of electrodes based on bis(12-crown-3) derivatives with malonate spacers [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 480(2): 291-298.
- [3] Parat C, Betelu S, Authier L, et al. Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 573-574: 14-19.
- [4] Raut D R, Mohapatra P K, Ansari S A, et al. Selective transport of radio-cesium by supported liquid membranes containing calix[4]crown-6 ligands as the mobile carrier [J]. Desalination, 2008, 232(1-3): 262-271.
- [5] Seki A, Motoya K, Watanabe S, et al. Novel sensors for potassium, calcium and magnesium ions based on a silicon transducer as a light-addressable potentiometric sensor [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 382(1-2): 131-136.
- [6] Heng L Y, Hall E A H. Assessing a photocured self-plasticised acrylic membrane recipe for Na⁺ and K⁺ ion selective electrodes [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 443(1): 25-40.
- [7] Steffeck R J, Zelechonok Y, Gahm K H. Enantioselective separation of racemic secondary amines on a chiral crown ether-based liquid chromatography stationary phase [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 947(2): 301-305.
- [8] Shinkai S, Kameoka K, Ueda K, et al. Coenzyme models : 46. “Remote control” of flavin reactivities by an intramolecular crown ring serving as a metal binding site: Relationship between spectral properties and dissociation of the 8-sulfonamide group [J]. Bioorganic Chemistry, 1987, 15(3): 269-282.
- [9] Zawadiak J, Gilner D, Mazurkiewicz R, et al. Copper salt-crown ether systems as catalysts for the oxidation of isopropyl arenes with tertiary hydroperoxides to peroxides [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 205(1-2): 239-243.
- [10] Liu Hui, Shao Xuebin, Jia Muxin, et al. Selective recognition of sodium cyanide and potassium cyanide by diaza-crown ether-capped Zn-porphyrin receptors in polar solvents [J]. Tetrahedron, 2005, 61(34): 8095-8100.
- [11] Alexandratosa S D, Stine C L. Synthesis of ion-selective polymer-supported crown ethers: A review [J]. Reactive and Functional Polymers, 2004, 60: 3-16.
- [12] Manzini B, Hodge P. Polymer-supported syntheses of oxo-crown ethers and derivatives containing α-amino-acid residues [J]. Reactive and Functional Polymers, 2008, 68(9): 1297-1306.
- [13] 申艳玲, 杨云峰, 高保娇, 等. 以 1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂合成线型氯甲基化聚苯乙烯[J]. 高分子学报, 2007(6): 559-565.
- [14] 李楠, 阎宏涛. 苯并-18-冠醚-6 和溴百里香酚蓝离子对萃取光度法测定钾[J]. 理化检验-化学分册, 2002, 38(10): 489-491.