

专·论·与·综·述

冠醚-聚硅氧烷的研究现状与展望

陈远荫 卢雪然

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

摘要 本文叙述了冠醚-聚硅氧烷,即含有冠醚基团的聚硅氧烷、硅胶或二氧化硅表面接枝冠醚的合成与应用的研究现状与展望。

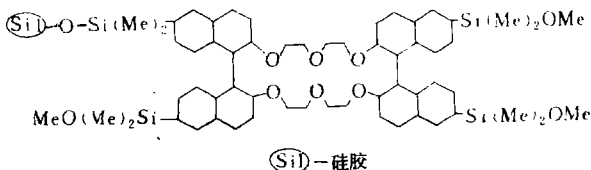
关键词 聚硅氧烷,聚合物冠醚,接枝冠醚,色谱,负载络合催化剂

聚硅氧烷具有玻璃化温度低、热稳定性高等一系列优点,冠醚具有选择性络合各种阳离子的能力,两者结合起来,就成为一类具有特殊性能和发展前景的新型材料。80年代以来,这类聚合物的研究有了很大的发展,它们作为毛细管色谱柱中等极性固定相,分离、分析稀水溶液中 10^{-9} 到 10^{-6} 级重金属离子,以及用于液膜分离等方面,均已崭露头角,受到国内外的重视。

本文所述冠醚-聚硅氧烷,除了那些主链或侧链有冠醚基团的有机硅聚合物负载冠醚外,还包括二氧化硅或硅胶表面通过化学键接枝冠醚所生成二氧化硅或硅胶接枝或固载冠醚,冠醚环中含有硅原子的硅杂冠醚不在讨论之列。主要介绍冠醚-聚硅氧烷的发展历史、合成方法、研究现状和应用,特别是那些看来有较大发展潜力的应用领域

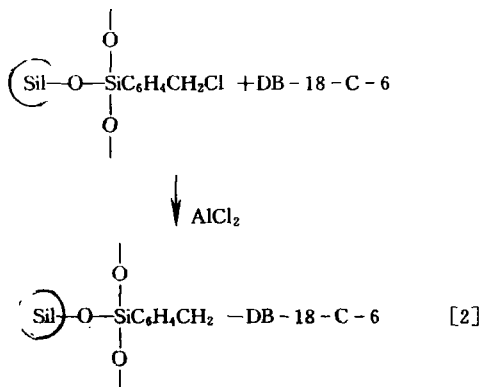
1 冠醚-聚硅氧烷的合成

Cram 等于 1975 年报道了首例硅胶接枝手性冠醚的合成,双联萘基-22-冠-6 锂化,再依次与二甲基二氯硅烷、硅胶、甲醇作用,得到如

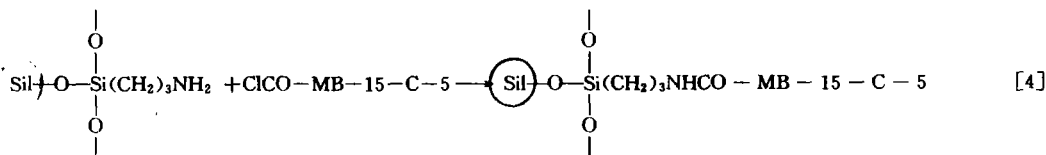
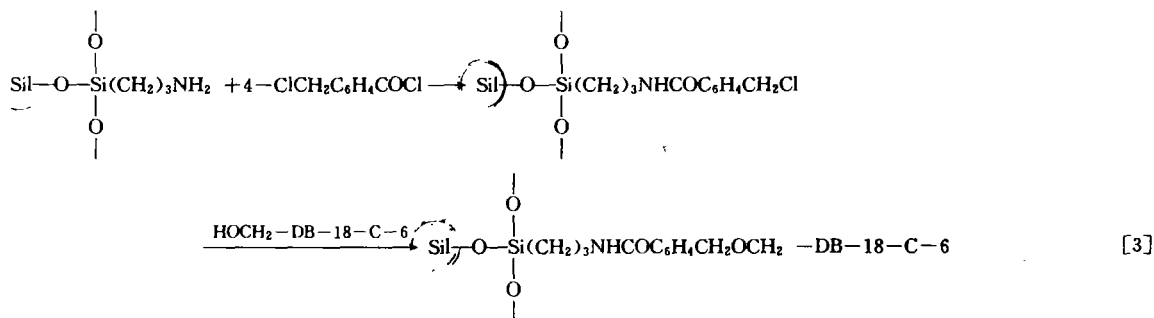


左栏下结构的硅胶接枝手性冠醚^[1]。以上固载冠醚用于固-液色谱分离手性胺和氨基酸盐。至今为止,还未见到其它手性冠醚-聚硅氧烷的有关报道。

Waddell^[2]、Lauth^[3]、Kimura^[4]等发展了合成硅胶接枝冠醚的第2种途径,即硅胶表面以硅偶联剂处理,再与适当的功能化冠醚反应:

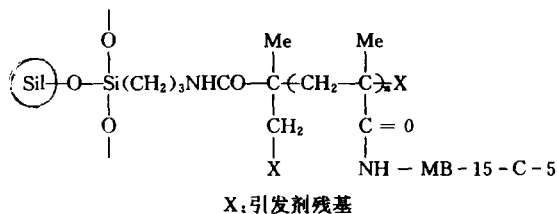


陈远荫 教授,博士导师,武汉大学化学系高分子教研室主任。1936年生,1956年毕业于武汉大学,留校工作至今。70年代从事录像磁带粘合剂和工程塑料的研究,前者获1978年全国科学大会奖,后者(聚苯砜醚的新生产方法)于1983年获国家三等发明奖。80年代以来,主要科研方向为功能高分子、高分子催化剂、高分子冠醚、有机硅聚合物等领域。已发表论文60余篇。



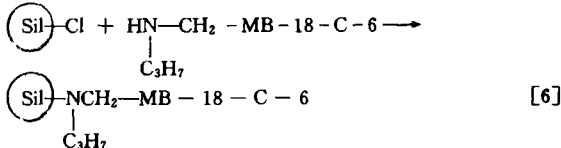
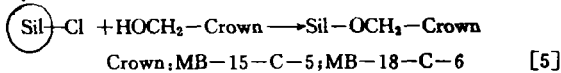
DB: 二苯并; MB: 单苯并

Kimura 等还用硅胶负载聚 γ -氨基丙基硅氧烷依次与甲基丙烯酸酐、4-甲基丙酰胺基苯并 15-冠-5 反应, 得到如下结构的硅胶接枝冠醚:



在以上反应中, 冠醚基团通过高分子反应步骤键连接于改性硅胶表面。一般说来, 冠醚基团负载量不会太高, 难以重复, 在以后的工作中采用不多。

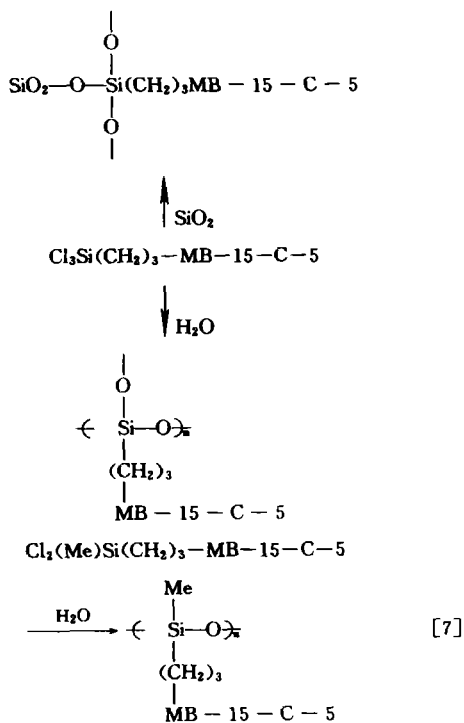
Blasius^[5]、邬震中^[6]等提出了第 3 种合成途径: 硅胶表面以氯化亚砷处理, 制成氯化硅胶, 再与带有羟基或氨基的冠醚缩合, 如下所示:



上述硅胶接枝冠醚可作为三相相转移催化剂应用。它们合成较简便, 但其冠醚基团系通过 Si-O-C 或 Si-N-C 键键连接于硅胶表面, 水解稳定性不会太高, 在以后的工作中也很少

有人采用。

陈远荫、袁光谱^[7]提出了合成冠醚-聚硅氧烷的第 4 种合成途径: 烯基冠醚与含氢硅烷进行硅氢加成, 合成带有 3 个或 2 个可水解基团的含冠醚基团的硅单体, 然后用气相法二氧化硅固载或直接水解为含冠醚基团的硅树脂或线型聚硅氧烷。图示如下:

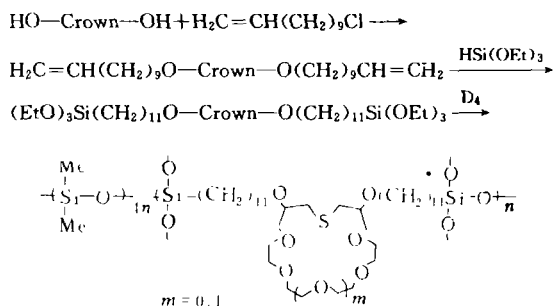


以上的含冠醚基团的有机硅树脂和线型聚硅氧烷在国内外均系首次报道。用以上方法合成二

除极个别工作^[11]外,其余冠醚-聚硅氧烷均通过硅氢加成途径合成。

除以上工作外,还应当特别提及 Nolte 等关于棒状冠醚酞菁聚硅氧烷的报道^[26]。他们所合成的聚硅氧烷无论从结构还是应用方面均有独特之处。

冠醚插入聚硅氧烷主链的冠醚-聚硅氧烷还未见报道。最近,作者设计合成了一类主链含有硫杂冠醚基团的聚硅氧烷^[27]。合成途径如下:



所得聚合物为浅黄色弹性体,这一方法也可用以合成其它主链含有冠醚基团的冠醚-聚硅氧烷。

2 冠醚-聚硅氧烷的性能与应用

早期冠醚-聚硅氧烷均为硅胶接枝冠醚,主要利用它们的选择性络合性能,用于离子色谱^[28],傅若农等对其在色谱中的应用进行过很好的评述^[29]。可能由于冠醚-聚硅氧烷合成比较困难,作为色谱固定相用量较大,应用受到限制,未得到很大的发展。1987年后, Lee 等将冠醚改性聚甲基硅氧烷首次用于毛细管色谱^[9,10],工作温度为 130~300℃,柱效超过每米 5000 塔板,对氮杂芳环分离效果很好。由于毛细管色谱固定相用量只需几十毫克,冠醚改性聚甲基硅氧烷又弥补了中等极性固定相的空白,具有实用前景,引起人们重视。稍后,吴采樱等发表了类似工作^[22,23],她们采用十一碳烯氧甲基 15-冠-5 与 18-冠-6 代替 Lee 等所用烯丙氧甲基 18-冠-6 与甲基含氢硅油进行硅氢加成,制得间隔基团(Spacer)较长的冠醚-聚硅

氧烷。作为毛细管色谱固定相,使用温度下限降至 70℃,理论塔板数在所用毛细管内径较大的条件下超过 4500 块/m,峰形对称,各项指标均达到很高水平。以后,又将苯环结构引入冠醚环,进一步提高了使用温度上限,可在 250℃长期使用^[25]。傅若农等最近也发表了这方面的文章,他们所研究的固定相是 5-位取代的 3-烯丙基苯并 15-冠-5 与甲基含氢硅油的加成产物^[30]。可以认为,冠醚改性聚硅氧烷作为毛细管色谱固定相,很有可能在不久的将来投入实际应用。具有特殊分离能力的其它类型冠醚-聚硅氧烷,特别是手性冠醚-聚硅氧烷的研究将进一步开展。冠醚-聚硅氧烷在毛细管色谱中的成功应用,还有可能刺激它们在 HPLC 等色谱领域中的应用研究。

硅胶接枝冠醚用于稀水溶液中分离、富集、分析重金属或贵金属离子尽管是一个经典课题,但近年来这方面的研究有很大的发展,从事这方面研究的主要是 Bradshaw 小组。高分子固载冠醚可以避免冠醚的流失,而硅胶作为载体,更具有比表面大、机械强度高的优点。硅胶接枝冠醚可自稀水溶液中富集纳克级离子,以便随后用一般分析方法分析,也可选择性除去稀水溶液中每毫升毫克到纳克级离子。例如,硅胶接枝氮杂冠醚在 pH ≥ 7 时,从每毫升含 Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺ 和/或 Na⁺ 100μg 的水溶液中,定量地分离 1μg Ag⁺^[31];或从每毫升含 Mg²⁺ 24μg、Ca²⁺ 40μg 的水溶液中,除去 1μg Cu²⁺。用 1mol/L HNO₃ 冲洗, Cu²⁺ 浓度提高至 1050μg/ml^[19],硅胶接枝硫杂冠醚可以从 0.1mol/L HNO₃ ~ 1mol/L FeCl₃ 水溶液中(55mg Fe³⁺/ml),选择性地分离和富集 Au³⁺、Pd²⁺、Ag⁺ 或 Hg²⁺。例如,每升含 20ng Au³⁺ 的溶液流过 2.0g 硅胶接枝硫杂冠醚柱时, Au³⁺ 全部络合。在水洗去酸和铁离子后,再用 10ml 氨缓冲液(pH < 10.5)冲洗, Au³⁺ 定量回收^[32]。Dudler 等也报道,硅胶接枝氮杂冠醚可从 Cu-Zn、Cu-Ni-Co 等摩尔比溶液中,定量回收 Cu^[11]。硅胶接枝冠醚对金属离子的分离、富集和回收能力与

已有分析方法结合起来,对某些痕微量金属离子的分析将有较大促进作用。

冠醚-聚硅氧烷在液膜分离和生物反应器中的应用是又一值得注意的研究动向。Brisdon等将带有冠醚侧基的聚硅氧烷用于液膜、支撑液膜分离生物活性物质,如苯丙氨酸、丙氨酸和天冬氨酸的梯度输送^[33],在生物反应器中从可待因与降可待因混合溶液中选择性分离可待因^[34]。Sudhötter研究了端冠醚取代聚硅氧烷对液膜的稳定作用^[21]。总的说来,这方面的研究还处于起始阶段,鉴于冠醚-聚硅氧烷在毛细管色谱中显示的卓越分离能力,应当预期它们在液膜、生物反应器等方面也将取得不同程度的成功。

对冠醚-聚硅氧烷金属配合物催化性能的研究是一个尚待开拓的领域。我们发现,有机硅聚合物负载硫杂冠醚可与二氯化铂形成相应的铂配合物,它们在用量为烯烃摩尔量十万分之二时,即有效地催化烯烃与三乙氧基硅烷的硅氢加成反应,癸基三乙氧基硅烷的产率超过75%^[24,35],这方面工作正在进行。考虑到硫杂冠醚与过渡金属配合物的高度稳定性,这类型催化剂在防止金属流失方面很可能比较突出。

总的说来,冠醚-聚硅氧烷的合成已比较成熟,但其应用还处于起始阶段。作为毛细管色谱固定相,较好地发挥了聚硅氧烷热稳定性和冠醚的络合性能;作为催化剂与分离、富集离子的材料,只利用了冠醚的选择性络合能力和硅胶作为刚性载体的特性。聚硅氧烷只作为硅胶与冠醚中间层存在(在多功能硅单体以硅胶水解固载时),由于硅三醇或硅二醇彼此脱水缩合比和硅胶表面羟基缩合更容易,主要形成聚硅氧烷,它与硅胶之间只有少量Si—O—Si键形成。这方面的讨论请参见文献[36]。聚硅氧烷作为一类特殊材料,还有很多特殊性能,如作为气体分离膜,但是,至今为止,还没有见到将冠醚-聚硅氧烷作为一类材料的研究报道。我们预期,这类聚合物除了在已提到的各种应用领域将继续有所发展外,作为一种特殊的聚硅氧烷,必将占

有它们应有的一席之地。

3 参考文献

- 1 Dotsevi G, Sogah Y, Cram D J. Chromatographic optical resolution through chiral complexation of amino ester salts by a host covalently bound to silica gel. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97:1259
- 2 Waddell T C, Leyden D E. Characterization and properties of dibenzo-18-crown-6 covalently bonded to silica gel. *J. Org. Chem.*, 1981, 46:2406
- 3 Lauth M, Gramain Ph. Ion Chromatographic separation on silica grafted with benzo-18-C-6 crown ether. *J. Liq. Chromatogr.*, 1985, 8:2403
- 4 Kimura K, Nakajima M, Toshiyuki S. Poly(crown ether)-modified silica for stationary phase of liquid chromatography. *Anal. Letts.*, 1980, 13 (A9): 741; Nakajima M, Kimura K, Shono T. Liquid Chromatography of alkali and alkaline earth metal salts on polybenzo-15-crown-5 and bisbenzo-15-crown-5 modified silicas. *Anal. Chem.*, 1983, 55:463
- 5 Blasius E, Janzen K P. Preparation and application of polymers with cyclic polyether anchor groups. *Pure & Appl. Chem.*, 1982, 54:2115
- 6 郭震中,金小立,郭惠菊等. 4'-N-烷基(芳基)氮甲基苯并18-冠醚-6及高聚物支载和硅胶支载冠醚的合成. *有机化学*, 1983, (2):110
- 7 陈远荫,袁光谱. 含有冠醚基团的有机硅化合物(I)——烯丙基苯并冠醚的硅氢化及其加成产物的某些反应. *高等学校化学学报*, 1983, 4(6):739
- 8 黄黎明,金道森,陈珊妹. 苯并15-冠-5取代的有机硅化合物的合成. *有机化学*, 1984, (6):450
- 9 Bayona J M, Tarbet B J, Chang H C, et al. Selective gas chromatographic stationary phases for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1987, 28:263
- 10 Rouse C A, Finlinson A C, Tarbet B J, et al. Comparison of oligo(ethylene oxide)-substituted polysiloxanes with poly(ethylene glycol) as stationary phases for capillary chromatography. *Anal. Chem.*, 1988, 60:901
- 11 Dudler V, Lindoy L F, Sallin D, et al. An oxygen-nitrogen donor macrocycle immobilized on silica. A reagent showing high selectivity for copper(II) in the presence of cobalt(II), nickel(II), zinc(II) or cadmium(II). *Aust. J. Chem.*, 1987, 40:1557
- 12 Lin Ker-Huang, Hsu Chain-Shu, Hsiue Ging-Ho, et al. Synthesis and characterization of comb-like

- polysiloxanes containing crown ether side groups. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59:1167
- 13 Bradshaw J S, Bruening R L, Krakowiak K E, et al. Preparation of silica gel - bound macrocycles and their cation-binding properties. *J. Chem. Soc.*, 1988;812
- 14 Bradshaw J S, Krakowiak K E, Bruening R L, et al. Synthesis of allyloxymethyl - substituted diaza - 18 - crown - 6 compounds for attachment to silica gel. *J. Org Chem.*, 1988, 53:3190
- 15 McDaniel C W, Bradshaw J S, Krakowiak K E, et al. Preparation of crown compounds containing allyloxymethyl or betenyl groups for attachment to silica gel containing long chain lipophilic groups for use in liquid membrane systems. *J. Heterocyclic Chem.*, 1989, 26:413
- 16 陈远荫, 卢雪然, 陈荣良. 含有冠醚基团的有机硅化合物(II)——烯基氮杂冠醚的硅氢化和固载化氮杂冠醚的一些性能. *高等学校化学学报*, 1989, 10(3):249
- 17 Abed - Ali S S, Brisdon B J, England R. Poly - (organosiloxanes) containing crown ether functionalities. *Macromolecules*, 1989, 22:3969
- 18 Bradshaw J S, Krakowiak K E, Tarbet B J, et al. Silica gel - bound aza - crowns for the selective removal and concentration of metal ions. *Pure & Appl. Chem.*, 1989, 61:1619
- 19 Bradshaw J S, Krakowiak K E, Izatt R M. Synthesis of new alkenyloxy and hydroxy - Substituted diaza - crown compounds. *J. Heterocyclic Chem.*, 1989, 26:565
- 20 陈远荫, 罗介奇, 卢雪然. 含有冠醚基团的有机硅化合物(III)——烯氧甲基 15 -冠- 5 和 18 -冠- 6 的硅氢化. *应用化学*, 1989, 6(6):16
- 21 Wienk M, Stolwijk T B, Sudholter E J R, et al. Stabilization of crown ether containing supported liquid membranes. *J Am. Chem. Soc.*, 1990, 112:797
- 22 Wu Caiying, Li Hongyan, Chen Yuanyin, et al. Preparation and gas chromatographic characterization of some immobilized crown ether - polysiloxane stationary phases. *J. Chromatogr.*, 1990, 504:279
- 23 Wu Caiying, Wang Chengming, Zeng Zhaorui, et al. Preparation and characteristics of a crown ether polysiloxane stationary phase for capillary gas chromatography. *Anal. Chem.*, 1990, 62:968
- 24 卢雪然, 宋啸平, 陈远荫. 有机硅聚合物负载疏杂冠醚铂配合物的合成与催化性能. *第六届全国反应性高分子学术讨论会预印集*, 西安, 1990:293
- 25 Wu Caiying, Zhao Xichun, Zeng Zhaorui, et al. Preparation and study of two benzocrown ether polysiloxane stationary phases for capillary gas chromatography. *Anal. Chem.*, 1991, 63:1874
- 26 Sielcken O E, van de Kuil L A, Drenth W, et al. Phthalocyanina to polysiloxanes substituted with crown ether moieties. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112:3086
- 27 Lu Xueran, Song Xiaoping, Chen Zhen, et al. Synthesis of polysiloxane - supported thiacycrown ethers platinum complexes and their catalytic behavior in the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane. *Guilin International Symposium on Biomaterials and Fine Polymers*, Guilin, China, 1991, C - 02:184
- 28 Lauth M, Gramain P. Benzo - 18 - crown - 6 modified silicas; comparative synthesis and cation binding properties. *React. Polym. Ion. Exch. Sorbents*, 1986, 4(4):257
- 29 金永浩, 傅若农. 冠醚在色谱中的应用. *化学试剂*, 1989, 11:339
- 30 Zhang Aiqin, Ge Jilong, Guan Zhenxi, et al. Polycrown ether stationary phase for open - tubular capillary column chromatography. *J. Chromatogr.*, 1990, 521(1):128
- 31 Izatt R M, Bruening R L, Bruening M L, et al. Removal and separation of metal ions from aqueous solutions using a silica gel - bound macrocycle system. *Anal. Chem.*, 1988, 60:1825
- 32 Bradshaw J S, Krakowiak K E, Izatt R M, et al. Functionalized di - and tetrathia - crowns and their use to quantitatively separate and recover gold(III), palladium(II), silver(I) and mercury(II) ions. *J. Heterocyclic Chem.*, 1990, 6(2):93
- 33 Abed - Ali S S, Brisdon B J, England R. Functionalised polyorganosiloxanes; synthesis, characterisation and application in separation processes. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1989, 60:779
- 34 England R, Abed - Ali S S, Brisdon B J. Selective extraction using functionalized polyorganosiloxanes. *Biotechnol. Prog.*, 1990, 6(2):93
- 35 Lu Xueran, Li Jun, Hong Liwu, et al. A new type of crown functionalized polysiloxanes. *Guilin International Symposium on Biomaterials and Fine Polymers*. Guilin, China, 1991, C - 01:182
- 36 陈远荫, 卢雪然, 梅嘉. 聚 - 4 - 氧杂 - 6,7 - 二甲硫基庚基硅氧烷铂络合物的合成及其对烯烃硅氢加成反应的催化特性. *高分子学报*, 1989, (4):404

Status Quo and Prospect of Crown Ether Functionalized Polysiloxane

Chen Yuanyin, Lu Xueran

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Summary Recently, crowns attached to silica, silica gel or polysiloxanes have been attracted much attention. This paper covers the development, synthesis, properties, application and recent research progress about the above mentioned materials and tries to describe the developing prospect of them.

Key words Polysiloxane, polymeric crown ether, grafted - crown ether, chromatography, supported - complex catalyst

(上接第 48 页)

resistant resin composition. JP, 63, 89, 561, 1988

45 Mod. Plast. Int, 1987, 17(2):55

46 石油化学新闻(日), 1988, 2:3177

47 Eur. Plast. News, 1989, 16(4):36

48 化学工业时报(日), 1988/4/5, 2

49 Plast. Technol, 1987, 33(12):53

50 Mod. Plast. Int, 1987, 17(4):34

Polymerization Processes, Structure, Properties and New Varieties Grades of ABS Resins *

Liu Xiang, Yu Zaizhang, Pan Zuren

(Department of Polymer, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary In this paper, The polymerization processes, structure, properties and new grades of ABS resins were reviewed from 50 references. After a brief introduction to rubber-toughened polystyrene series, especially ABS, the emulsion, bulk-suspension and continuous bulk polymerization processes for manufacturing ABS were described and evaluated firstly. Thereafter, the effects of the ratios of three components, the particle size of rubber and graft degree on high-impact, heat-resistant, transparent, frame-resistant and electroplating properties were discussed. Finally, various types and grades of ABS resins, its manufacturing key factors and applications were introduced.

Key words ABS resins, Styrene, Acrylonitrile, Butadiene

* The project supported by National Natural Science Foundation of China and Special Research Foundation of Doctorate Station in Universities