



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103483473 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201310424425. 0

WO 2005/113564 A1, 2005. 12. 01,

(22) 申请日 2013. 09. 17

审查员 王碧云

(73) 专利权人 中国科学院南京土壤研究所

地址 210008 江苏省南京市玄武区北京东路
71 号

(72) 发明人 刘云 张泽华 董元华

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 唐循文

(51) Int. Cl.

C08F 12/08(2006. 01)

C08F 8/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101735326 A, 2010. 06. 16,

CN 1051369 A, 1991. 05. 15,

CN 1604899 A, 2005. 04. 06,

CN 1747986 A, 2006. 03. 15,

WO 2005/003391 A1, 2005. 01. 13,

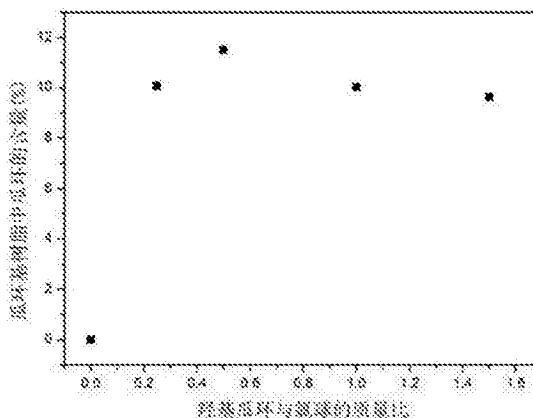
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

固载化瓜环的制备方法

(57) 摘要

固载化瓜环的制备方法,将氯球(氯甲基化聚苯乙烯交联微球)溶胀于二甲基甲酰胺溶剂中,将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中,分批加入NaH,并磁力搅拌一段时间后,在氮气的保护下,加入到溶胀氯球的二甲基甲酰胺溶液中,在一定温度下搅拌一段时间后,制得固载化瓜环。该固载化瓜环能吸附水体中污染物,并在分子识别、分子催化、生物工程、化学分析等领域具有广泛的应用前景。



1. 固载化瓜环的制备方法,其特征在于步骤如下:

a) 将氯球溶胀于二甲基甲酰胺溶剂中 12-48 h;氯球与二甲基甲酰胺溶剂的质量体积比:1:10-1:1000,单位 g/mL;

b) 将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中,在氮气的保护下,冰水浴条件下加入 NaH 搅拌 1-6 h;NaH 与羟基瓜环的质量比为 10:1-5:1;羟基瓜环与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:500-1:1000;

c) 在氮气的保护下,将上述(b)溶液加入到溶胀氯球的二甲基甲酰胺溶液中,羟基瓜环与氯球的质量比为 0.25-1.5,在 30-90℃下搅拌 20-96h,制得固载化瓜环。

2. 根据权利要求 1 所述固载化瓜环的制备方法,其特征在于所述羟基瓜环为五元羟基瓜环、六元羟基瓜环、七元羟基瓜环、八元羟基瓜环、九元羟基瓜环、十元羟基瓜环、十一元羟基瓜环或十二元羟基瓜环。

3. 根据权利要求 1 所述固载化瓜环的制备方法,其特征在于氯球于二甲基甲酰胺溶剂中溶胀 16 h,氯球与二甲基甲酰胺溶剂的质量体积比为 1:1000,单位 g/mL。

4. 根据权利要求 1 所述固载化瓜环的制备方法,其特征在于冰水浴条件下 NaH 分至少两次加入羟基瓜环溶液中,并磁力搅拌 3 h;NaH 与羟基瓜环的质量比为 9:1。

5. 根据权利要求 1 所述固载化瓜环的制备方法,其特征在于羟基瓜环与氯球的反应温度 60℃,搅拌时间为 30 h。

6. 根据权利要求 1 所述固载化瓜环的制备方法,其特征在于羟基瓜环与氯球的质量比为 1:1。

固载化瓜环的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于瓜环类化合物制备的技术领域,具体涉及一种固载化瓜环制备方法。

背景技术

[0002] 瓜环(Cucurbiturils)是超分子化学中继环糊精、冠醚及杯芳烃之后发展起来的更易合成的有应用前景的化合物,是一类高度对称的桶状大环有机分子,因其外形酷似葫芦,故又名葫芦脲。瓜环与环糊精、冠醚和杯芳烃等相比,瓜环的结构具有刚性,因此能够容纳各种金属离子,而且还是良好的供电子基。由于瓜环在分子识别、分子组装、催化、生物化学和药物化学和环境污染治理等方面具有广泛的应用前景,所以越来越受世界各国研究人员的关注。

[0003] 瓜环系列化合物具有疏水性的内腔和亲水性的外腔,可容纳有机和无机物;瓜环结构具有刚性,对污染物具有选择性、专一性;瓜环空腔的端口处,具有多个可形成阳离子键合位点的羰基,通过离子-偶极间作用力和脲羰基的氢键作用来键合其他分子或离子等质点,可吸附各种离子化合物和高极性化合物,使瓜环在环境污染控制等领域有着广泛的应用前景。但是在处理废水时,由于水中的酸和阳离子增大了瓜环的溶解度,使其作为吸附剂处理废水的效率并不高,因此,有必要将其固定在载体上,但有关固载化瓜环的相关报道较少。

发明内容

[0004] 解决的技术问题:本发明的目的是提供一种固载化瓜环的制备方法。本发明针对瓜环固载难、载体难找,发明了一种瓜环的制备方法,得到固载化瓜环。该固载化瓜环对水中污染物有具有较强的吸附性能。

[0005] 技术方案:固载化瓜环的制备方法,步骤如下:a)将氯球溶胀于二甲基甲酰胺溶剂中12-48 h;氯球与二甲基甲酰胺溶剂的质量体积比:1:10-1:1000(g/mL);b)将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中,在氮气的保护下,冰水浴条件下加入NaH搅拌1-6 h;NaH与羟基瓜环的质量比为10:1-5:1;羟基瓜环与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为1:500-1:1000;c)在氮气的保护下,将上述(b)溶液加入到溶胀氯球的二甲基甲酰胺溶液中,羟基瓜环与氯球的质量比为0.25-1.5,在30-90℃下搅拌20-96h,制得固载化瓜环。

[0006] 所述羟基瓜环为五元羟基瓜环(CB[5])、六元羟基瓜环(CB[6])、七元羟基瓜环(CB[7])、八元羟基瓜环(CB[8])、九元羟基瓜环(CB[9])、十元羟基瓜环(CB[10])、十一元羟基瓜环(CB[11])或十二元羟基瓜环(CB[12])。

[0007] 所述氯球于二甲基甲酰胺溶剂中溶胀16 h,氯球与二甲基甲酰胺溶剂的质量比:1:1000。

[0008] 所述冰水浴条件下NaH分至少两次加入羟基瓜环溶液中,并磁力搅拌3 h;NaH与羟基瓜环的质量比为9:1。

[0009] 所述羟基瓜环与氯球的反应温度60℃,搅拌时间为30 h。

[0010] 所述羟基瓜环与氯球的质量比为 1:1。

[0011] 有益效果：本发明以氯球为载体，将羟基瓜环固载到氯球上，得到固载化瓜环。固载化瓜环中瓜环的含量可以达到 12% 以上。

附图说明

[0012] 图 1 为羟基瓜环与氯球的质量比与固载化瓜环中瓜环含量关系图；

[0013] 图 2 为固载化瓜环与原氯球的红外光谱图；

[0014] 图 3 为反应时间与瓜环固载量的关系图；

[0015] 图 4 为反应温度与瓜环固载量的关系图；

[0016] 图 5 为固载化瓜环对甲基橙染料的吸附动力学。

具体实施方式

[0017] 上述实施例仅用于对本发明进行说明，并不构成对权利要求范围的限制，本领域技术人员可以想到的其他替代手段，均在本发明权利要求范围内。

[0018] 氯球(氯甲基化聚苯乙烯交联微球)为市售产品，购于天津兴南允能高分子技术有限公司。

[0019] 实施例 1:

[0020] 取 0.1g 氯球加入到 100 mL 二甲基甲酰胺溶剂中，溶胀 16 h。分别称取一系列不同量的六元羟基瓜环，其质量与氯球的质量比分别为 0.25:1, 0.5:1, 1:1, 1.5:1, 将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中，羟基瓜环与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:700。在氮气的保护下，冰水浴条件下分批加入总计 0.9 g 的 NaH，磁力搅拌 3 h。在氮气的保护下，将上述两种溶液混合，在 60℃ 下搅拌 30 h，制得固载化瓜环，并测定固载化瓜环中瓜环的含量。对所得的固载化瓜环用浓硫酸消解，采用凯氏定氮法测定 N 含量。原氯球中氮的含量 0.6%，固载化瓜环中氮的含量如图 1 所示，固载化瓜环的红外表征如图 2 所示，与氯球比较，固载化瓜环在 1740 cm^{-1} 为瓜环的羰基特征峰，且氯球上的 C-Cl 的特征吸收峰 1265.1 cm^{-1} ，说明瓜环固载到氯球上。

[0021] 实施例 2:

[0022] 取 0.1g 氯球加入到 100 mL 二甲基甲酰胺溶剂中，溶胀 16 h。称取 0.1g 的六元羟基瓜环，将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中，羟基瓜环与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:800。在氮气的保护下，冰水浴条件下分批加入总计 0.9 g 的 NaH，磁力搅拌 3 h。在氮气的保护下，将上述两种溶液混合，在 60℃ 下搅拌 20、30、46 h，制得固载化瓜环，并测定固载化瓜环中瓜环的含量。对所得的固载化瓜环用浓硫酸消解，采用凯氏定氮法测定 N 含量。固载化瓜环中瓜环的含量如图 3 所示。

[0023] 实施例 3:

[0024] 取 0.1g 氯球加入到 100 mL 二甲基甲酰胺溶剂中，溶胀 16 h。称取 0.1g 的六元羟基瓜环，将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中，羟基瓜环与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:750。在氮气的保护下，冰水浴条件下分批加入总计 0.9 g 的 NaH，磁力搅拌 3 h。在氮气的保护下，将上述两种溶液混合，分别在 40、60 和 90℃ 下搅拌 30 h，制得固载化瓜环，并测定固载化瓜环中瓜环的含量。对所得的固载化瓜环用浓硫酸消解，采用凯氏定氮法测定

N 含量。固载化瓜环中瓜环的含量如图 4 所示。

[0025] 实施例 4:

[0026] 取 0.1g 氯球加入到 100 mL 二甲基甲酰胺溶剂中,溶胀 16 h。称取 0.1g 的六元羟基瓜环,将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中,羟基瓜环与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:750。在氮气的保护下,冰水浴条件下分两次加入总计 0.9 g 的 NaH,磁力搅拌 3 h。在氮气的保护下,将上述两种溶液混合,在 60℃ 下搅拌 30 h,制得固载化瓜环。取 0.0100g 的固载化瓜环分别加入到 300mL 浓度为 4mg/L 的磺胺间甲氧嘧啶水溶液和 25mL 浓度为 20mg/L 的甲基橙、酸性铬兰 K 和苯胺蓝染料,对四种污染物的去除率均大于 98%。

[0027] 实施例 5:

[0028] 取 0.1g 氯球加入到 100 mL 二甲基甲酰胺溶剂中,溶胀 16 h。称取 0.1g 的六元羟基瓜环,将羟基瓜环溶解于二甲基甲酰胺溶剂中,羟基瓜环与二甲基甲酰胺溶剂的质量比为 1:750。在氮气的保护下,冰水浴条件下分批加入总计 0.9 g 的 NaH,磁力搅拌 3 h。在氮气的保护下,将上述两种溶液混合,在 60℃ 下搅拌 30 h,制得固载化瓜环。取 0.0100g 的固载化瓜环分别加入到 100mL 浓度为 50 mg/L 的甲基橙水溶液中,定时取样,不同时间固载化瓜环对甲基橙的吸附量如图 5 所示。

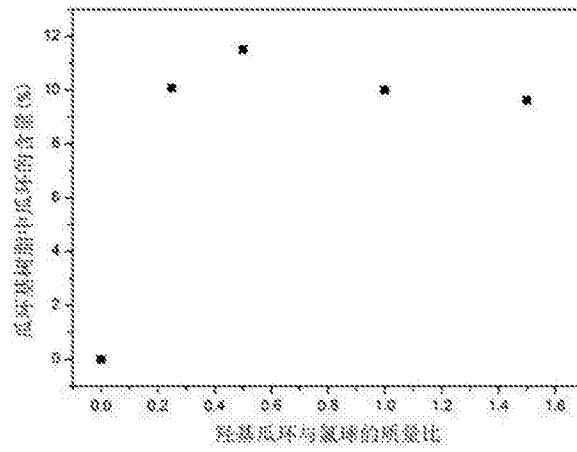


图 1

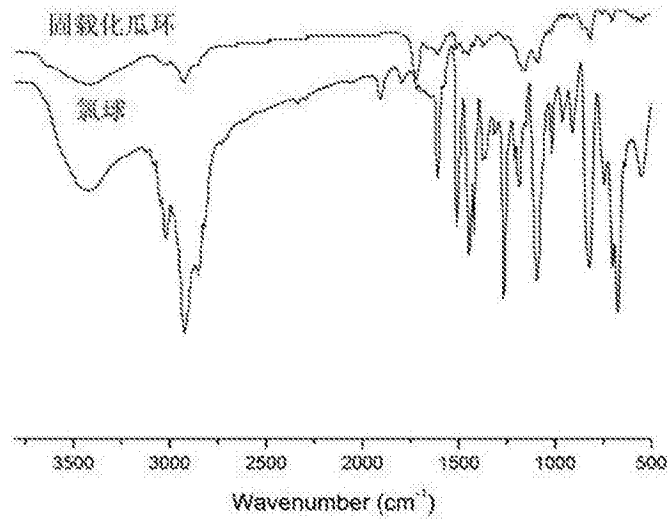


图 2

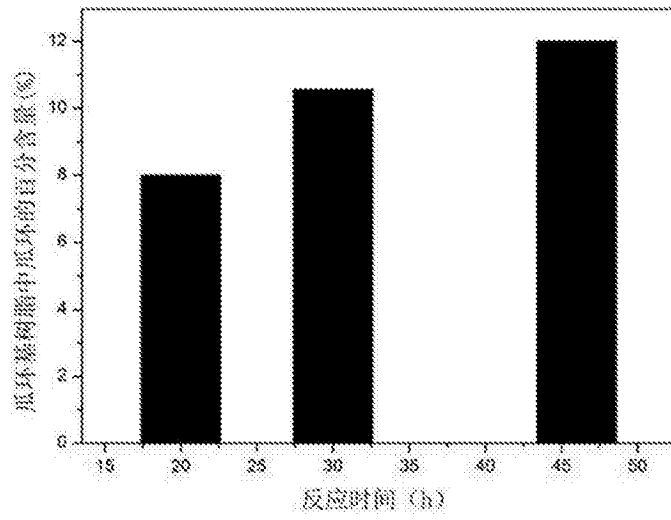


图 3

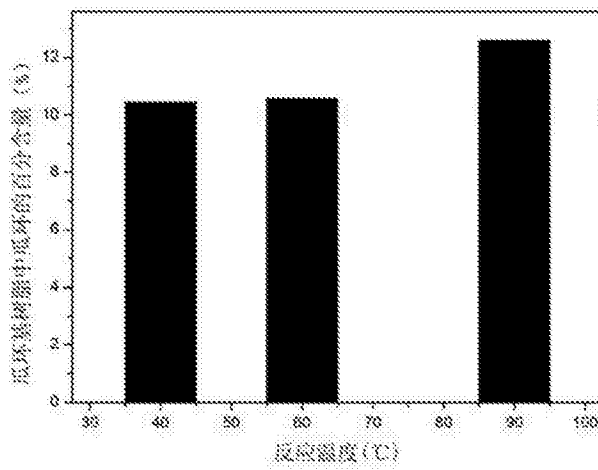


图 4

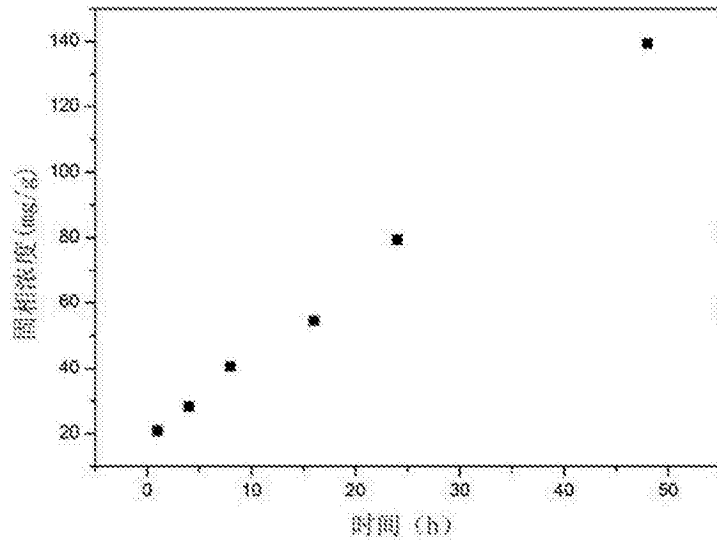


图 5