

一种具有识别运输钠离子的离子通道膜的制备*

张信信^{1,2} 王丽华^{1**} 负延滨²

(¹ 中国科学院化学研究所新材料实验室 北京 100190)

(² 北京林业大学环境科学与工程学院 北京 100083)

摘要 以三氯甲烷为溶剂,用3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷和对氨基苯酚合成得到一种自组装杂化材料——3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷.采用FTIR、XPRD分析方法对该化合物的结构以及晶体形态进行了表征.利用旋涂法和共混法分别制备离子通道膜,采用ATR-FTIR和SEM分析手段表征膜的化学结构和形态结构,并通过自制的膜运输实验装置测定膜的传输性能并提出了相应的传输机理.实验结果表明,两种方式所得的离子通道膜表面是致密无孔的,致密层厚度为8~10 μm左右;采用共混法制得的离子通道膜的传输速度较旋涂法快.离子通道是杂化材料通过分子自组装形成的,该通道可以识别并运输Na⁺.

关键词 杂化材料, 自组装, 离子通道膜

分子识别是生命活动中最为重要的反应之一,各种生物大分子通过氢键、离子键等相互结合,不同大分子之间的三维结构特异性的相互识别,导致了生物体中各种生命活动的发生.其中细胞膜上存在的通道蛋白能使适宜大小的分子或离子通过通道而运动,从质膜的一侧转运到另一侧^[1,2].这种离子通道对离子具有选择性和可控性,在运输过程中不消耗三磷酸腺苷(ATP),并且速度很快,每秒钟可有10⁷个离子通过.生物体内离子通道膜的高效性是当今任何一种分离膜技术都无法比拟的,因此我们试图从仿生的角度制备一种人工的离子通道膜,具有类似生物通道的性能,从而大大提高膜的分离效率,同时也为膜分离研究领域提供一种新的思路.

人工离子通道是模仿生物离子通道人工制备的孔径在几十纳米以下的孔道体系^[3-5],自组装是构筑人工离子通道最常用的方法.近几年来,利用冠醚、环糊精、杯芳烃和卟啉等超分子化合物受体制备人工离子传输通道得到了快速发展,有影响力的工作包括Percec等研究小组利用自组装的方法将带有冠醚的树枝状分子构筑阳离子的柱状通道^[6,7];Davis等将4个鸟嘌呤核苷利用氢键的自组装的形成柱状阳离子通道^[8-10];Sidorov等用同样的方法,构筑了Cl⁻的阴离子通道^[11].利用冠醚等超分子化合物固然可以制备出对某一离

子有特定选择性的人工离子通道膜,但是由于冠醚类物质合成步骤长,价格昂贵,不适宜放大应用,所以研究开发新的价廉易得的具有对离子有传输功能的离子通道膜就显得尤为重要.本研究选用能够进行自组装的杂化材料替代超分子化合物构筑离子通道膜,为离子通道膜的实际应用提供有力的实验和理论依据.

本文主要利用带异氰酸基的硅异氰酸烷化合物和对氨基苯酚反应,通过加成反应得到一种制备方法简单且能够自组装形成离子通道的化合物,以期得到一种能够对钠离子(Na⁺)有特殊识别作用的离子通道膜.本文重点研究该化合物的合成及结构表征,以及表征该膜的结构和测定其性能,关于这种离子通道膜性能的相关研究工作将在以后陆续报道.

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷,购自上海晶纯试剂公司;对氨基苯酚,98%,A Johnson Mathey Company;氯仿,分析纯,北京化学试剂公司.聚丙烯腈(PAN)粉末,上海合成树脂厂出品,纤维级.

1.2 仪器

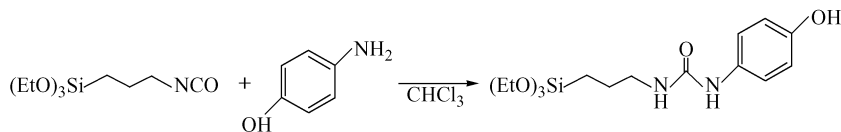
红外光谱(FTIR)采用BRUKER EQUINOX 55型红外光谱仪,样品用溴化钾压片;X光粉末衍射

* 2009-09-22 收稿,2009-12-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 20704041)和国家重点基础研究发展计划(973计划,项目号 2009CB623407)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:wanglh@iccas.ac.cn

采用日本 Rigaku D/max 2500 型粉末衍射仪进行表征, X 射线是用电子束轰击 Cu“靶”产生, 其波长为 0.154 nm; 采用日本日立公司 S-3400N 的扫描电子显微镜对膜表面和断面的形态结构进行分析。

1.3 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷的合成

在 80℃ 下, 将 3-异氰酸基丙基三乙氧基硅



Scheme 1 Synthesis of 3-(ureidophenol) propyltriethoxysilane

1.4 离子通道膜的制备

旋涂法, 将 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷溶解在氯仿中配成浓度为 1.2 mol/L 的溶液, 采用匀胶机将此溶液旋涂到 PAN 微孔膜表面, 待溶剂挥发后即可得到表面致密的离子通道膜。

共混法, 将脲基硅烷化合物与 PAN 混合并用 DMF 配成均相的溶液, 再向其中加入适量的浓 HCl 让硅烷化合物发生杂化, 采用相转化法, 在玻璃板上直接刮膜, 在红外灯下照射 60 s 后, 将玻璃板放入 20℃ 的纯水凝固浴中制得平板膜。另外单独将 PAN 用 DMF 配成均相溶液, 制备空白膜 (见表 1)。

Table 1 The proportion of the materials in the membrane solution

	Blank membrane	Blending membrane
PAN(12%) (g)	3.6	3.6
DMF (g)	26.4	26.1
3-(Ureidophenol) propyltriethoxysilane (g)	0	0.3
HCl (g)	0	0.075

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷的红外光谱见图 1。3500 ~ 3100 cm^{-1} 为分子中 N—H 的伸缩振动 $\nu_{\text{N-H}}$ 的特征吸收峰以及 O—H 的伸缩振动区, 其中 N—H 可能干扰 O—H 的峰, 3000 ~ 3100 cm^{-1} 芳环上 C—H 伸缩振动, 2800 ~ 3000 cm^{-1} 为化合物主链饱和碳氢的振动吸收, 1641 cm^{-1} 属于 C=O 双键伸缩振动, 1569 cm^{-1} 为脲基中 C—N 的振动吸收峰, 947、1080 和 1110 cm^{-1} 为 Si—OEt 的吸收峰。由此可知是我们所要的化合物。

烷、对氨基苯酚和三氯甲烷按一定比列于三口烧瓶中搅拌反应 5 h, 合成路线如反应式 (1) 所示。反应完毕后用二氯甲烷重结晶提纯产物, 得到白色固体粉末——3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷, 产率 95%, 分子量为 356。

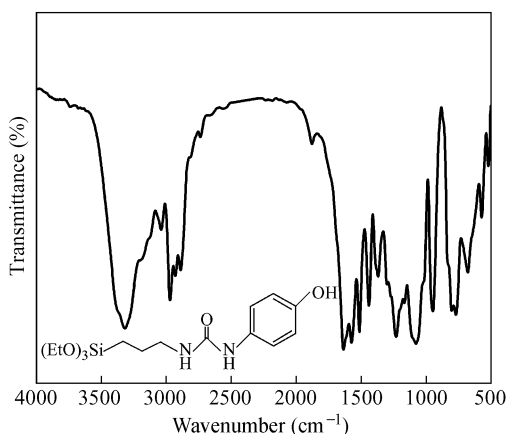


Fig. 1 FTIR spectra of 3-(ureidophenol) propyltriethoxysilane

2.2 DSC 和 XPRD 分析

图 2 和图 3 分别是 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷的 DSC 和 XPRD 图。从图 2 可知, 此化合物的熔点为 121℃, 物质很纯, 没有其它杂质。从图 3 中可以看出, 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷具有结晶性, 能够排列成规则的结构, 为该化合物能自组装形成离子通道提供了依据。

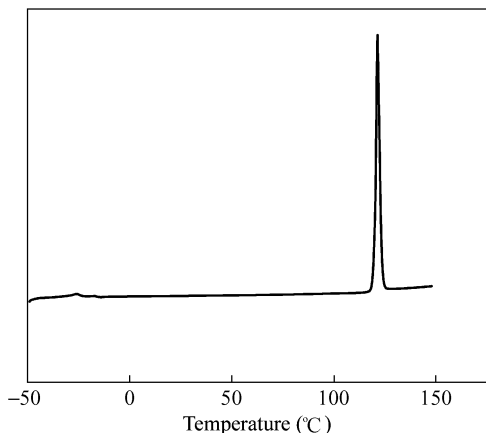


Fig. 2 DSC curve of 3-(ureidophenol) propyltriethoxysilane

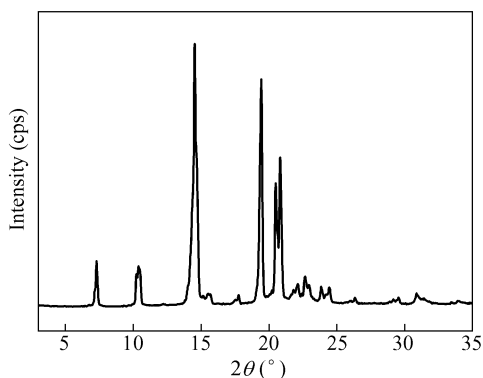


Fig. 3 X-ray powder diffraction diagram of 3-(ureidophenol) propyltriethoxysilane

2.3 膜的 ATR-FTIR 表征

图 4 为两种不同制膜方法得到的离子通道膜表面的 ATR-IR 谱图。由图可知采用旋涂法与采用共混法紧邻玻璃板侧得到的膜表面谱图很相似;而共混法中紧邻空气侧与紧邻玻璃板侧的谱图有明显差别;紧邻空气侧的膜表面与空白膜表面的谱图基本上一致。通过比较说明旋涂法得到的膜表面在 $1000 \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ 出现了 Si—O—Si 的特征吸收峰, 3300 cm^{-1} 附近有明显的羟基吸收峰,说明 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷在有机溶剂中杂化形成了交联的硅氧烷网络 (—Si—O—Si(OH)—Si—)。采用共混法得到的膜表面情况较为复杂,在紧邻玻璃板侧发现了 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷杂化后形成的硅氧烷网络,而紧邻空气侧的表面未发现有明显的变化,说明 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷自发朝着下表面即玻璃板一面迁移的,而并非是朝着上表面即空气方向迁移的。这是因为玻璃板中含有二氧化硅,具有亲水性,且 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷中含有一 OH 基团,因此该化合物朝着玻璃一面迁移。

2.4 SEM 观察

共混法制膜采用 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷和 PAN 进行共混制备的杂化膜,由于这种硅烷分子链中含有极性的羟基 (—OH),具有很好的溶解性,可以溶解在大部分有机溶剂中;PAN 分子链中也含有极性的—CN 基,具有很好的亲水性;两者均在极性溶剂 DMF 中具有很好的溶解性和相容性,没有相界面出现。

由图 5 可知空白膜表面有分布范围较广微孔 (图 5a);共混法靠近空气侧的膜表面基本致密只

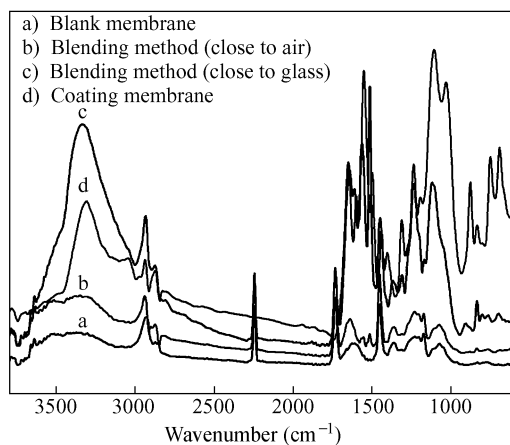


Fig. 4 ATR-FTIR spectra of membrane made by manual method

有极少数地方有孔径小于 10 nm 的孔 (图 5b);而紧邻玻璃板一侧的膜表面非常致密,无孔出现 (图 5c)与采用旋涂法得到的膜表面 (图 5d) 一样。由此可知通过本实验中采用共混方法也可得到表面致密无孔的膜表面。由膜的断面照片可知,这两种方法得到的致密层厚度均在 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右。而对比图 5(e)和图 5(f)可知,本实验中采用共混法得到的膜有两个皮层,靠近空气侧的皮层较薄,厚度在 $0.6 \mu\text{m}$ 左右 (图 5d)靠近玻璃板侧的皮层较厚,大约 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右,离子通道的形成应该在靠近玻璃板侧的皮层内。

2.5 膜的性能分析

膜运输实验是在一个双室设备下进行的。双室中间的夹板处有一个直径 1 cm 的小孔,即用来放膜的地方。紧邻膜的活性薄层处是原料相,它是 $10^{-1} \text{ mol/L NaCl}$ ($V = 500 \text{ mL}$) 溶液;另一边是相同体积的去离子水。在不同的时间间隔内用电导率仪测定去离子水中的电导率。该实验是在静态条件下完成的。

由图 5 可知用旋涂法和共混法均可得到的致密的膜表面,假设该膜与传统的分离膜的分离机制是一样的,由于整个膜运输实验是在静态条件下完成的,无外界作用,唯一的有效作用力是由两边的浓度差造成的。在这种微弱的作用力下, Na^+ 是不可能通过致密的膜表面到达去离子水中的,即去离子水中的电导率应保持不变。我们的实验结果是这两种方法得到的膜在实验条件下去离子水的电导率不断增加,说明在致密层中存在着可以让 Na^+ 通过的离子通道。图 6 为空白膜和离子通道膜的运输实验结果,由图可知,空白膜在

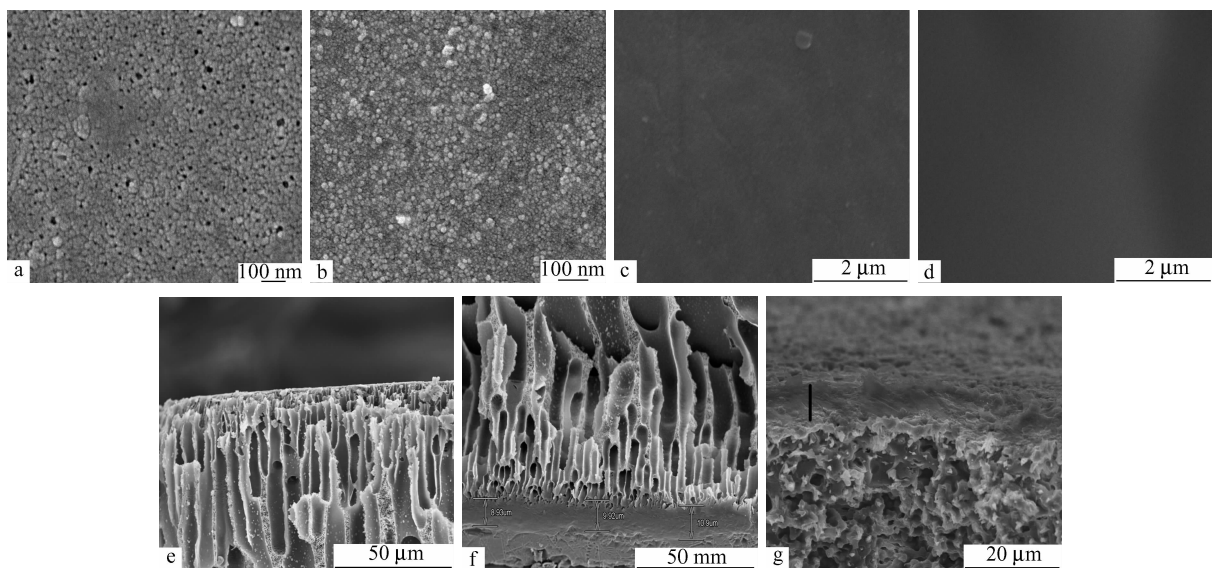


Fig. 5 SEM images of the membrane surface and cross section

a) Surface of blank membrane; b) Surface of blending membrane closing to the air side; c) Surface of blending membrane closing to the glass side; d) Surface of coating membrane; e) Cross section of blending membrane closing to the air side; f) Cross section of blending membrane closing to the glass side; g) Cross section of coating membrane

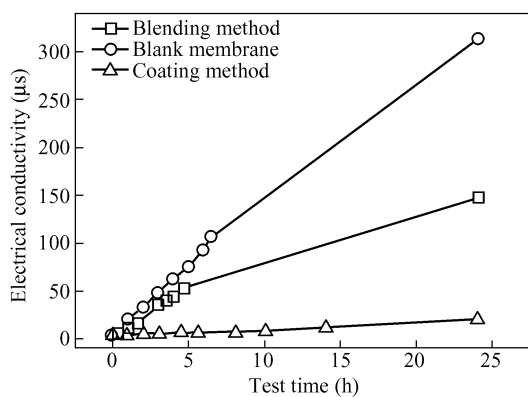


Fig. 6 Electrical conductivity of deionized water versus time profile

24 h 内使得去离子水侧的电导率从 $4 \mu\text{s}$ 增加到 $320 \mu\text{s}$ 左右, 且是线性增加, 很明显是浓水中的 Na^+ 通过膜孔达到了另一侧. 离子通道膜与空白膜相比, 变化趋势明显不同, 旋涂法得到的膜传输速率较慢, 在 24 h 内去离子水侧的电导率从 $4 \mu\text{s}$ 增加到 $20 \mu\text{s}$; 采用共混法得到的膜传输速率明显加快, 在相同的实验条件下, 去离子水侧的从电导率 $4 \mu\text{s}$ 增加到 $147 \mu\text{s}$. 膜的传输机理目前还没有定论, 类似于致密膜的“溶解-扩散机制”, 关于膜传输机理的研究将在以后的工作中报道.

离子通道的形成机制可以理解为 3-(脲基酚

基)丙基三乙氧基硅烷化合物在 HCl 的催化下在有机溶剂中杂化, $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 会发生水解形成交联的硅氧烷网络 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})-\text{Si}-$), 其中 $-\text{Si}-\text{OH}$ 可以促进 Na^+ 的传输, 另外 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷苯环上的 $-\text{OH}$ 可以加速 Na^+ 的传输形成阳离子通道; 同时 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷中脲基上的 H 可以与 O 通过氢键形成阴离子通道. 一般情况下, Na^+ 在水中是以水化的 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ 形式存在的, 该水化离子优先通过亲水性通道 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})-\text{Si}-$) 和苯环上的 $-\text{OH}$ 通过氢键形成的离子通道, 从而实现了膜对 Na^+ 的选择性运输. 膜的传输机理示意图见图 7.

3 结论

以 3-(脲基酚基)丙基三乙氧基硅烷杂化材料为膜材料, 通过旋涂法和共混法制备了两种表面致密的离子通道膜, 致密层的厚度为 $8 \sim 10 \mu\text{m}$. 由膜的运输实验结果可以看出这两种方法均可制得对 Na^+ 有识别运输作用的离子通道膜, 共混法膜较旋涂法膜传输速率快, 离子通道的形成机制可以由硅氧烷杂化后的网络状结构和分子内的氢键作用来解释.

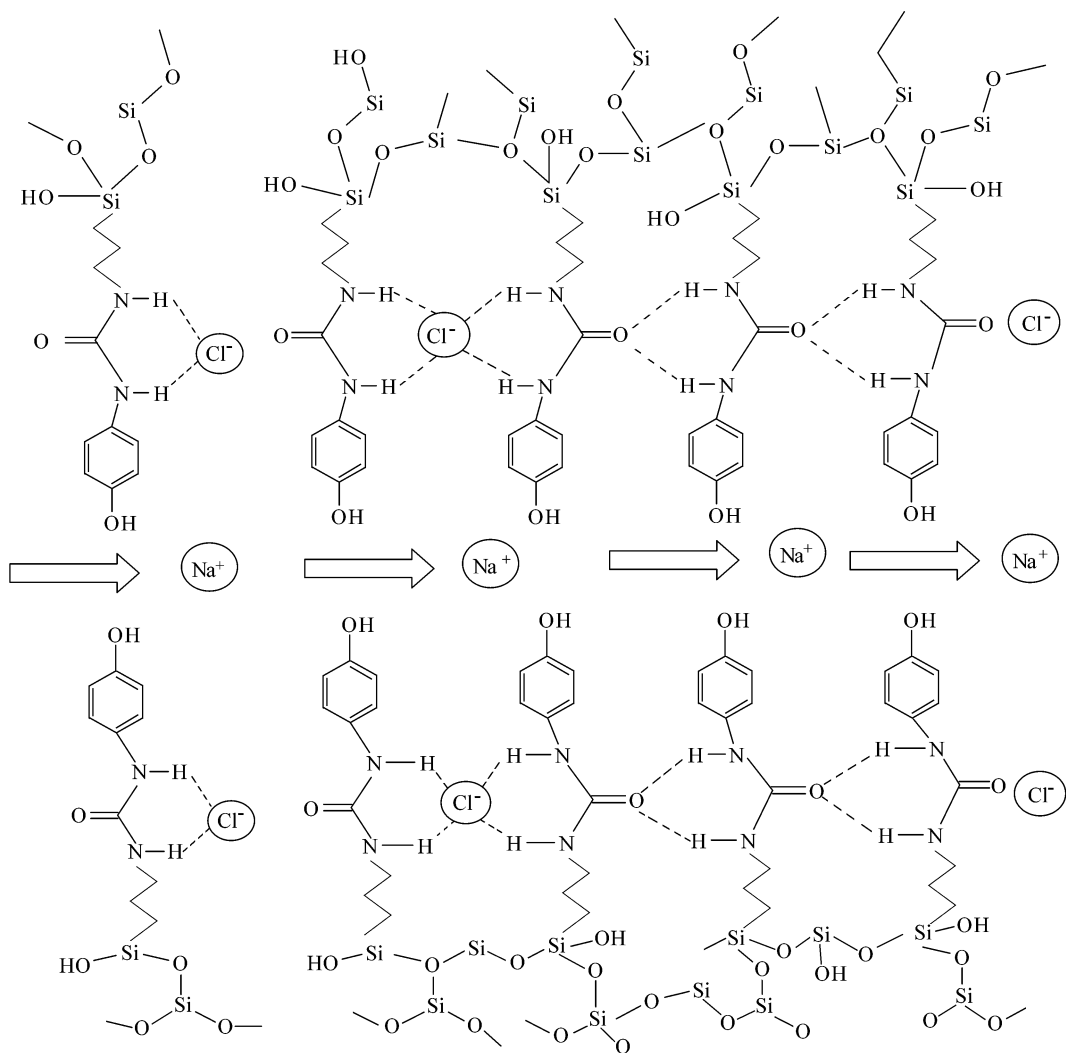


Fig. 7 Schematic drawing of transportation of the membrane

REFERENCES

- 1 Hucho F, Weise C. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 3100 ~ 3116
- 2 Vaitheeswaran S, Yin H, Raisaiah J C, Hummer G. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 17002 ~ 17005
- 3 Jeon Y J, Kim H, Jon S, Selvapalam N, Oh D H, Seo I, Park C S, Jung S R, Koh D S, Kim K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15944 ~ 15945
- 4 Agre P. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4278 ~ 4290
- 5 Gokel G W, De Waal S L, Meadows E S. *Eur J Org Chem*, 2000, 2967 ~ 2978
- 6 Percec V, Johansson G, Heck J, Ungar G, Batty S V. *J Chem Soc Perkin Transl*, 1993, 12: 1411 ~ 1420
- 7 Johansson G, Percec V, Ungar G, Abramic D. *J Chem Soc Perkin Transl*, 1994, 4: 447 ~ 459
- 8 Davis J T, Spada G P. *Chem Sov Rev*, 2007, 36: 296 ~ 313
- 9 Davis J T. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 668 ~ 698
- 10 Ma L, Melegari M, Collombini M, Davis J T. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2938 ~ 2939
- 11 Sidorov V, Kotch F W, Abdrakhmanova G, Mizani R, Fettinger J C, Davis J T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2267 ~ 2278

PREPARATION OF ION CHANNEL MEMBRANES FOR RECOGNIZING AND TRANSPORTING SODIUM

ZHANG Xinxin^{1,2}, WANG Lihua¹, YUN Yanbin²

(¹Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(²School of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract A kind of self-organized hybrid material—3-(ureidophenol) propyltriethoxysilane was obtained from 3-isocyanatopropyltriethoxysilane and aminophenol with chloroform as solvent. The structure and the morphology of the materials were characterized by FTIR, DSC, and XRD methods. The ion channel membrane was obtained by two ways, one of them is to prepare membranes by coating the sol onto commercial ultrafiltration planar polyacrylonitrile supports, and the second is to prepare blend membranes by casting on glass sheets the solution of the hybrid material and polyacrylonitrile (PAN). The chemical structure and surface morphology of the membranes were characterized by ATR-FTIR and SEM separately. The ion transport property of the membrane was tested by our self-made device. The results showed that the surface of ion channel membranes was dense and the dense layer was about 8 ~ 10 μm thick for membranes prepared by both methods. There is obvious difference in the transport rate of ions for the two kinds of membranes. The transport rate of the membrane made by blending method is lower than that by coating method. The transport mechanism of these ion channel membranes was explained by molecular self-organization through the hydrogen bonding action. What's more, the ion channel membranes possess the function of recognizing and transporting sodium ions.

Keywords Hybrid material, Self-organization, Ion channel membranes