

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PAWEŁ PARZUCHOWSKI, GABRIEL ROKICKI

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Makrocykle fenolowo-formaldehdowe w układach polimerowych

Cz. I. OTRZYMYWANIE Z WYKORZYSTANIEM POLIREAKCJI ŁAŃCUCHOWYCH I W WYNIKU IMMOBILIZOWANIA NA MATRYCY POLIMEROWEJ

PHENOL-FORMALDEHYDE MACROCYCLES IN POLYMER SYSTEMS. PART. I. PREPARATION METHODS INVOLVING CHAIN POLYREACTIONS AND IMMOBILIZATION ON POLYMER MATRIX

Summary — A review with 39 references covering synthesis, properties and uses (especially for complexation of ions and neutral molecules) of polymers containing in-built phenol-formaldehyde macrocycles (calixarenes) with particular reference to the methods of bonding them to polymer chains. New methods are described to prepare multicalixarene oligomers endowed with dendritic and supramolecular structures. There are two fundamental methods to synthesize polymer systems including covalently linked calixarene units, *viz.*, (i) making a calixarene to react with a suitably functionalized polymer and (ii) preparation of a calixarene monomer and its subsequent polymerization or copolycondensation with commercial monomers. Method (ii) allows better-defined products to be prepared, because it eliminates the risk of incomplete reaction of the functional groups of the polymer that in method (i) was used as a matrix. Calixarene monomers have been incorporated into polymer backbones by using functional groups at the narrow and at the wide rim. A drawback to the methods is that, when linked to the polymer chain, calixarene ionophores can result in distorted binding sites because the interactions of the polymer backbone with macrocycle's receptor groups can result in reduced selectivity of complexation by the ionophore. In some cases conjugation of a calixarene with the polymer backbone can result in enhanced ionophore's properties, *e.g.*, on account of cumulated bond formation in the polymer chain.

Key words: phenol-formaldehyde macrocycles, calixarenes, ionophores, polymeric calixarenes.

Historia żywic fenolowo-formaldehdowych rozpoczęła się jeszcze w zeszłym stuleciu [1, 2] (bakelit), ale dopiero w 1942 r. Zinke i Ziegler [3] badając możliwości

otrzymania polimeru z dwufunkcyjnego *para*-podstawionego fenolu i formaldehydu oprócz oczekiwanego liniowego polimeru uzyskali białe, krystaliczne ciało

stałe o wysokiej temperaturze topnienia. Na podstawie analizy elementarnej sformułowali hipotezę, że produkt ten ma strukturę cyklicznego tetrameru. Ostatecznie, w 1956 r. Hayes i Hunter [4] udowodnili cykliczną strukturę tego rodzaju produktów (kaliksarenów) na podstawie analizy rentgenostrukturalnej.

Pojęcie "kaliksaren" wprowadził Gutsche w odniesieniu do cyklicznych oligomerów otrzymywanych w wyniku alkalicznej kondensacji *p*-alkilofenoli z formaldehydem [5]. Dostrzegając mianowicie podobieństwo między kształtem cząsteczki cyklicznych tetramerów a grecką wazą, Gutsche zaproponował, aby związki te zostały nazwane kaliksarenami (ang. *calixarenes*) — "*calix*" z języka greckiego kielich i "*arene*" — od obecności pierścieni aromatycznych.

Większość z zastosowań kaliksarenów i ich pochodnych wiąże się z właściwościami selektywnego kompleksowania jonów metali oraz kompleksowania obojętnych cząsteczek organicznych i anionów, które również stwarza duże możliwości [6]. Dodatkowe zalety kaliksarenów to wysoka temperatura topnienia oraz duża stabilność termiczna i chemiczna. Szczególnie cenną właściwością jest ich bardzo mała rozpuszczalność w wodzie [5, 7].

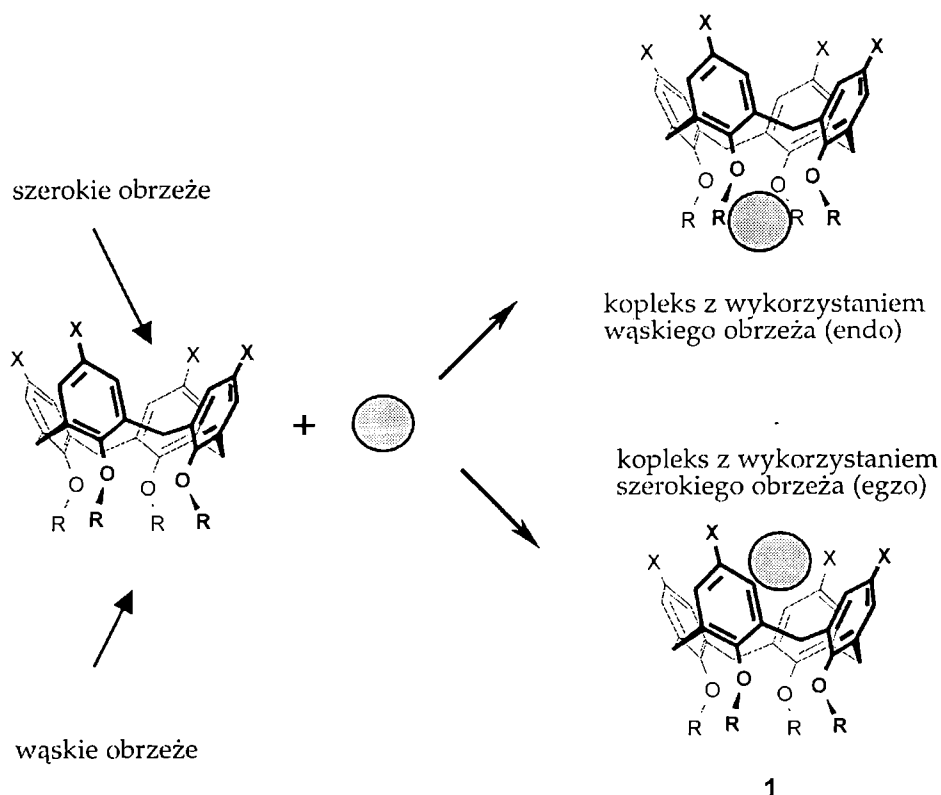
Szybko rosnące, zwłaszcza w ostatnim dziesięcioleciu, zainteresowanie tymi makrocyklami jest spowodowane m.in. łatwością ich otrzymywania z niedrogich i powszechnie dostępnych materiałów: *p*-*tert*-butylofenolu i formaldehydu. Kaliksareny tworzą serię dobrze scharakteryzowanych cyklicznych oligomerów, dlatego

też możliwa jest zmiana wielkości trójwymiarowej luki molekularnej, w zależności od średnicy różnych "cząsteczek-gości". Otrzymywane z *p*-*tert*-butylofenolu kaliksareny zawierają grupy hydroksylowe na swoim wąskim obrzeżu (rys. 1); umożliwia to wykorzystanie ich do selektywnego wprowadzania innych grup funkcyjnych, najczęściej w wyniku reakcji eteryfikacji lub estryfikacji. Chociaż prosta funkcjonalizacja szerokiego obrzeża kaliksarenów (1) [pozycje *para* (X) w pierścieniach benzenowych] w wyniku jednoetapowego procesu jest w większości przypadków utrudniona, to usunięcie grup *tert*-butylowych w odwrotnej reakcji Friedla—Craftsa sprawia, że pozycja *para* kaliksarenów staje się dostępna dla prostej reakcji podstawienia elektrofilowego. W ten sposób, zaczynając od związków macierzystych, można otrzymać różne pochodne o zaplanowanych właściwościach [7].

Rosnące zainteresowanie polimerami kaliksarenowymi wynika także z możliwości wykorzystania ich jako nowych materiałów do konstrukcji chemicznych i biochemicznych urządzeń analitycznych. Materiały takie mogą być zastosowane jako:

- membrany zdolne do selektywnego przepuszczania jonów lub cząsteczek obojętnych,
- łatwe do regeneracji złoża polimerowe umożliwiające selektywne wyłapywanie jonów,
- elementy aktywne w sensorach chemicznych.

W celu pełnego wykorzystania kaliksarenów jako jonoforów, konieczne jest ich fizyczne lub chemiczne imobilizowanie (unieruchomienie) w materiałach o od-



Rys. 1. Kompleksy kaliksarenu z wykorzystaniem wąskiego i szerokiego obrzeża
Fig. 1. Calixarene complexes using the narrow and the wide rim

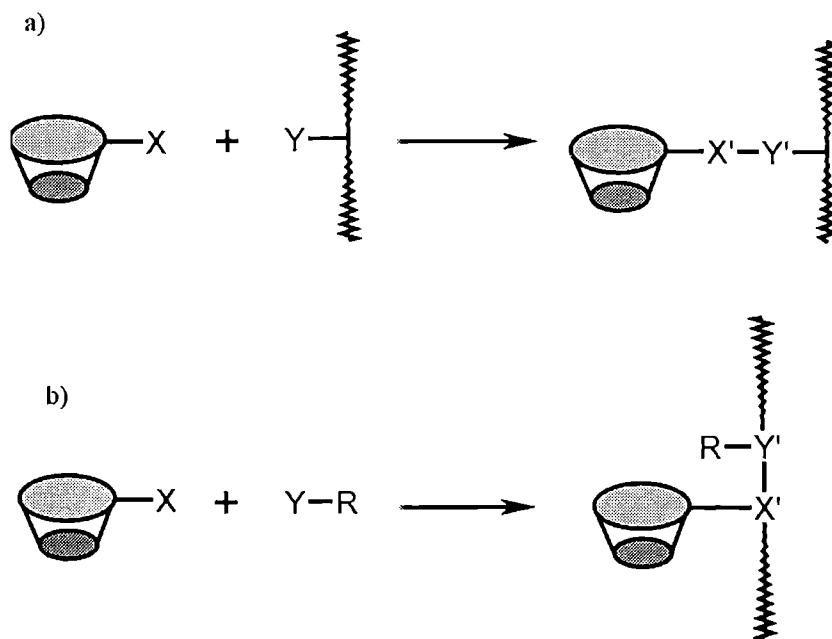
powiednich właściwościach, zwłaszcza o dobrej wytrzymałości mechanicznej. Takimi właściwościami charakteryzują się związki wielkocząsteczkowe.

Do niedawna większość praktycznych rozwiązań sprowadzała się do mechanicznego unieruchomienia cząsteczek jonoforu kaliksarenowego w obojętnej macierzy polimerowej, najczęściej w plastyfikowanym PVC. Rozwiązanie takie, nawet mimo użycia hydrofobowych jonoforów, nie gwarantuje jednak odpowiednio długiego czasu życia sensora z powodu wypłukiwania jonoforu i plastyfikatora oraz wyklucza możliwość wykorzystania takiego materiału jako złoża do selektywnej sorpcji jonów.

Układy polimerowe zawierające wbudowane receptory mogą wykazywać (oprócz długiego czasu życia) większą selektywność w kompleksowaniu w porównaniu z ich monomerycznymi analogami. Osiąga się to

w nich dostrzec dwie alternatywne metody wprowadzenia kaliksarenów do struktury polimeru. Jedną z nich jest modyfikacja już istniejącej macierzy polimerowej zawierającej grupy reaktywne, dzięki którym możliwe jest chemiczne unieruchomienie kaliksarenu (rys. 2a). Metodę tę stosuje się głównie do modyfikacji złożeń do selektywnej sorpcji jonów i wypełnień do kolumn chromatograficznych. Wadą jej jest duże prawdopodobieństwo niecałkowitego przereagowania grup funkcyjnych macierzy, co niekorzystnie wpływa na jej właściwości.

Drugą, pozbawioną tej wady metodę stanowi synteza monomerów kaliksarenowych i następne poddanie ich kopolimeryzacji lub kopolikondensacji z typowymi monomerami (rys. 2b). Pozwala ona na otrzymanie polimerów z jednostkami kaliksarenowymi bądź wbudowanymi w łańcuch głównie, bądź też występującymi



Rys. 2. Metody otrzymywania polimerycznych kaliksarenów: a) modyfikacja macierzy polimerowej, b) synteza z monomerów
Fig. 2. Calixarene preparation methods involving: (a) modification of polymer matrix, (b) synthesis from monomers

dzięki metodzie tzw. "imprintingu", czyli polimeryzacji receptora ze skompleksowanym jonem lub cząsteczką obojętną prowadzącej do usieciowanej struktury z utrwaloną optymalną ułożeniem ligandów receptora [8, 9]. Otrzymuje się wówczas centra koordynacji dokładnie odpowiadające wymiarami swej luki molekularnej wymiarom kompleksowanego jonu lub cząsteczki obojętnej. Dzięki odpowiedniemu doborowi komonomerów możliwe jest również sterowanie właściwościami fizycznymi układu kompleksującego, takimi jak polarność, rozpuszczalność, stopień spęczenia lub temperatura zeszklenia.

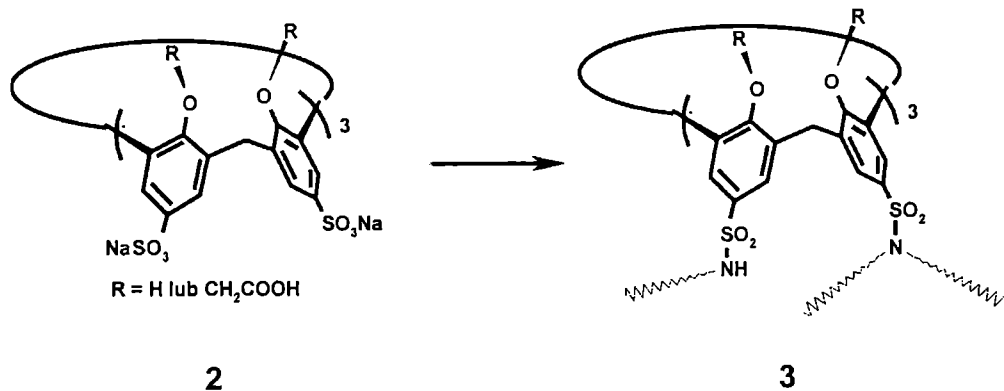
Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące polimerów zawierających struktury kaliksarenowe pojawiły się już pod koniec ubiegłego dziesięciolecia, jednak większość prac pochodzi z ostatnich pięciu lat. Można

jako grupy boczne (często połączone poprzez węglowodorowy fragment dystansujący). Do kowalencyjnego wiązania z polimerem można wykorzystać zarówno wąskie, jak i szerokie obrzeże kaliksarenu, w zależności od tego, które z nich ma być zaangażowane w proces kompleksowania.

o

RECEPTORY KALIKSARENOWE IMMOBILIZOWANE NA ZŁOŻU POLIMEROWYM

Jednym z pierwszych zastosowań kaliksarenów immobilizowanych na macierzy polimerowej była ekstrakcja uranu z wody morskiej [10]. Uran występuje w wodzie w postaci jonów uranylowych UO_2^{2+} o stężeniu na poziomie ppb. Kompleksy jonów uranylowych przy-



Rys. 3. Żywica z receptorami kaliksarenowymi zdolna do kompleksowania jonów uranylowych
 Fig. 3. Resin with calixarene receptors capable of complexing uranyl ions

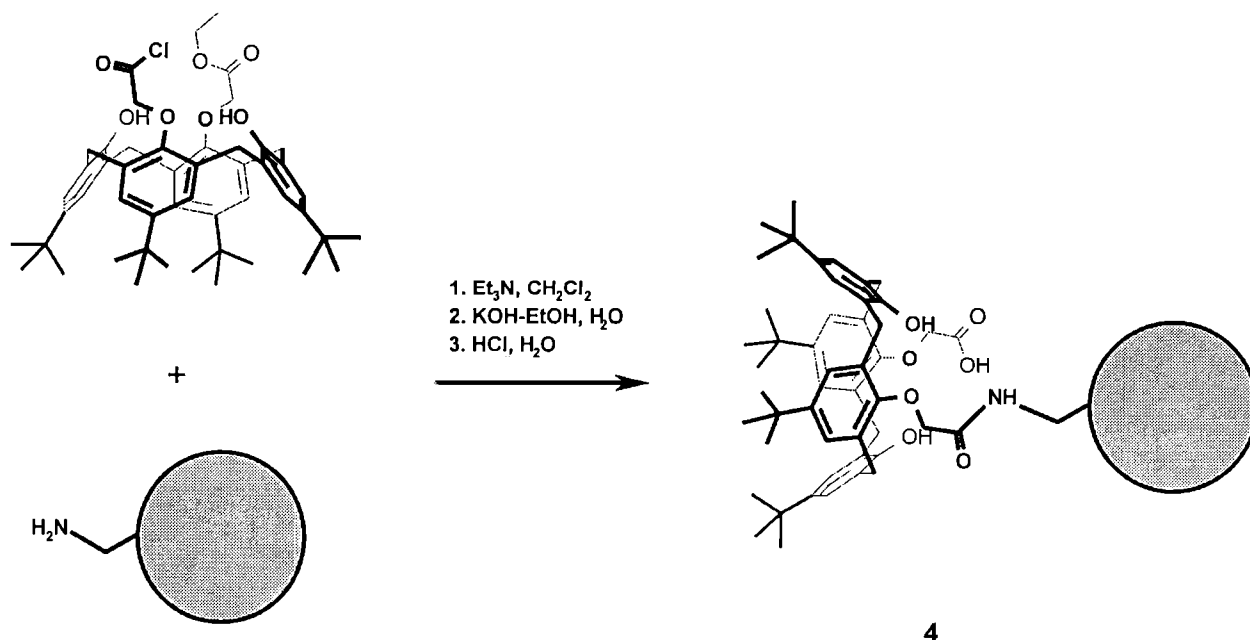
biają pseudoplanarną pięcio- lub sześciokoordynacyjną strukturę, która znacznie różni się od struktur kompleksów innych jonów metali.

Kaliksaren 2 z sześciokoordynacyjną strukturą centrum może wiązać selektywnie jony UO_2^{2+} (rys. 3). Wyznaczona przez autorów stała trwałości kompleksu 2 z kationami uranylowymi $\log K_{\text{UO}_2^{2+}}$ wynosi 18,4, co wskazuje na jego znaczną trwałość. Współczynniki selektywności $K_{\text{UO}_2^{2+}} / K_{\text{M}^{2+}} = 10^{12-17}$ również świadczą o bardzo dużej selektywności jonów uranylowych w stosunku do innych kationów dwuwartościowych [11, 12]. Grupy sulfonianowe kaliks[6]arenu 2 ($\text{R} = \text{H}$) wykorzystano do jego immobilizowania na matrycy polimerowej w reakcji z polietylenoiminą (3). Ze względu na obecność sześciu grup funkcyjnych w kaliksarenie 2 sieciowanie i unieruchomienie zachodzą tu równocześnie. Do immobilizowania kaliksarenu nie udało się natomiast wykorzystać usieciowanego poli(*p*-aminosty-

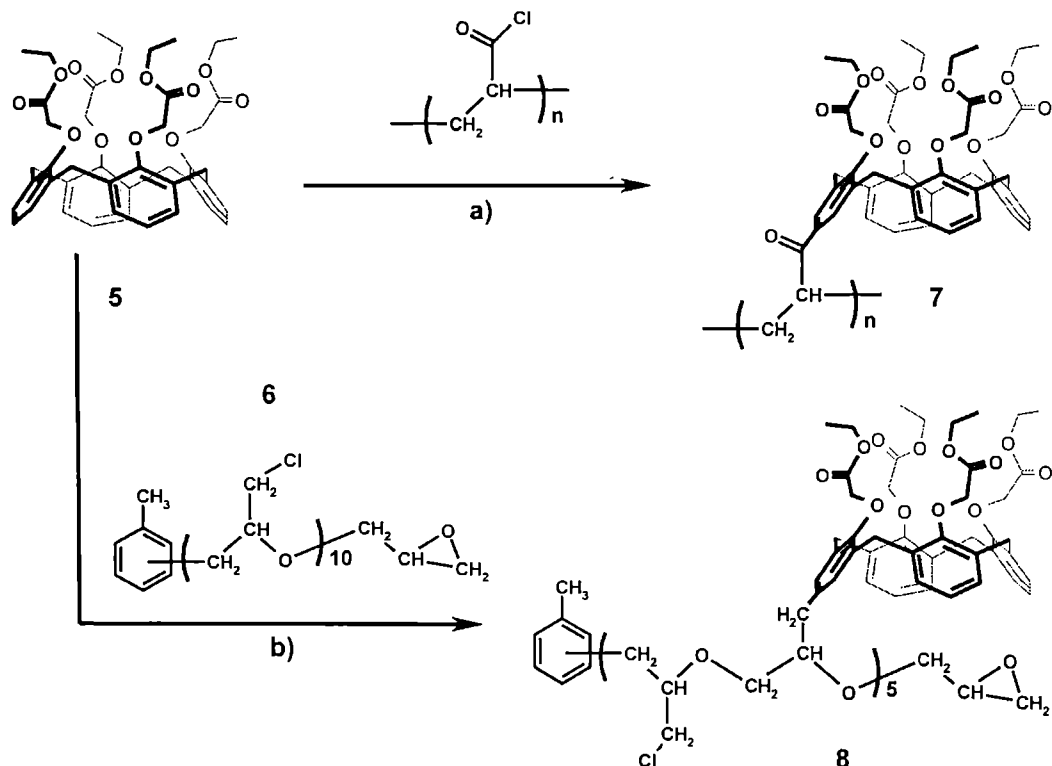
renu), poli(*p*-aminometylostyrenu) ani innych grup aminowych kowalencyjnie związanych z polistyrenem.

Podobnie postępowano z handlową żywicą polimerową "Tentagel S" [13]. Rysunek 4 przedstawia reakcję prowadzącą do otrzymania jonoforu 4, również selektywnego względem jonów uranylowych. Analiza elementarna otrzymanego produktu (4) wykazała, że średnio 0,24 mmola kaliksarenu przyłącza się do 1 g żywicy. Wynika z tego, że jeden gram tak modyfikowanej żywicy (zakładając 100-proc. wykorzystanie przyłączonych ligandów kaliksarenowych) jest w stanie — nie uwzględniając masy przeciwjonu — skompleksować ok. 72 mg jonów UO_2^{2+} .

Badania z azotanem uranylu wykazały, że w zakresie $\text{pH} = 4-9$ tak unieruchomiony kaliksaren ilościowo ekstrahuje jony UO_2^{2+} już na poziomie ppb. Dodatkową zaletą takiego materiału jest możliwość regeneracji bez pogorszenia właściwości kompleksotwórczych.

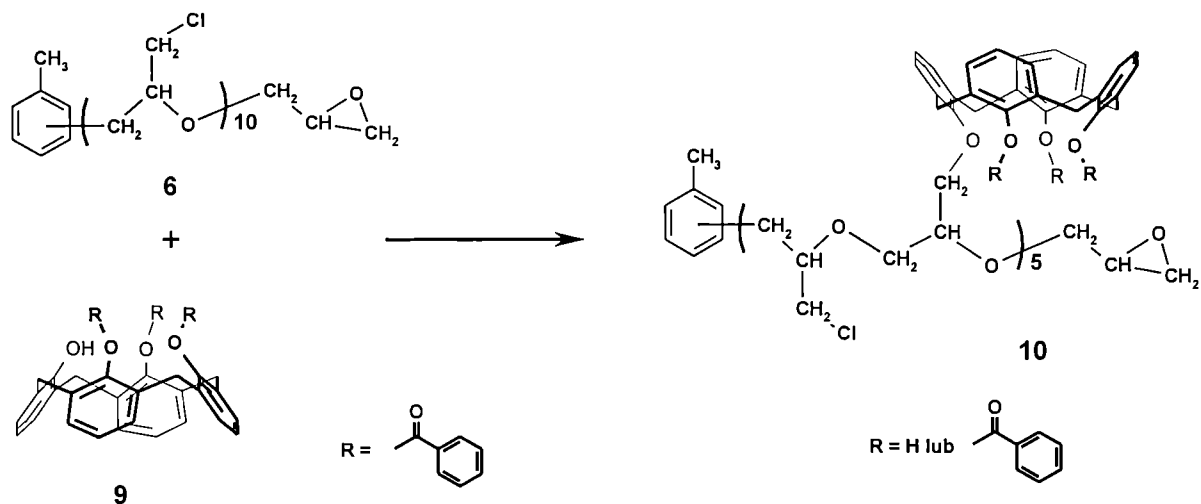


Rys. 4. Kaliks[4]aren unieruchomiony na handlowej żywicy "Tentagel S" z reaktywnymi grupami NH_2
 Fig. 4. Calix[4]arene immobilized on a commercial "Tentagel S" resin with reactive NH_2 groups



Rys. 5. Wykorzystanie poli(chlorku akryloilu) (a) i oligomeru z grupami chlorometylowymi (b) do immobilizowania kaliksarenu

Fig. 5. The use of (a) poly(acryloyl chloride) and (b) oligomer endowed with chloromethyl groups to immobilize a calixarene



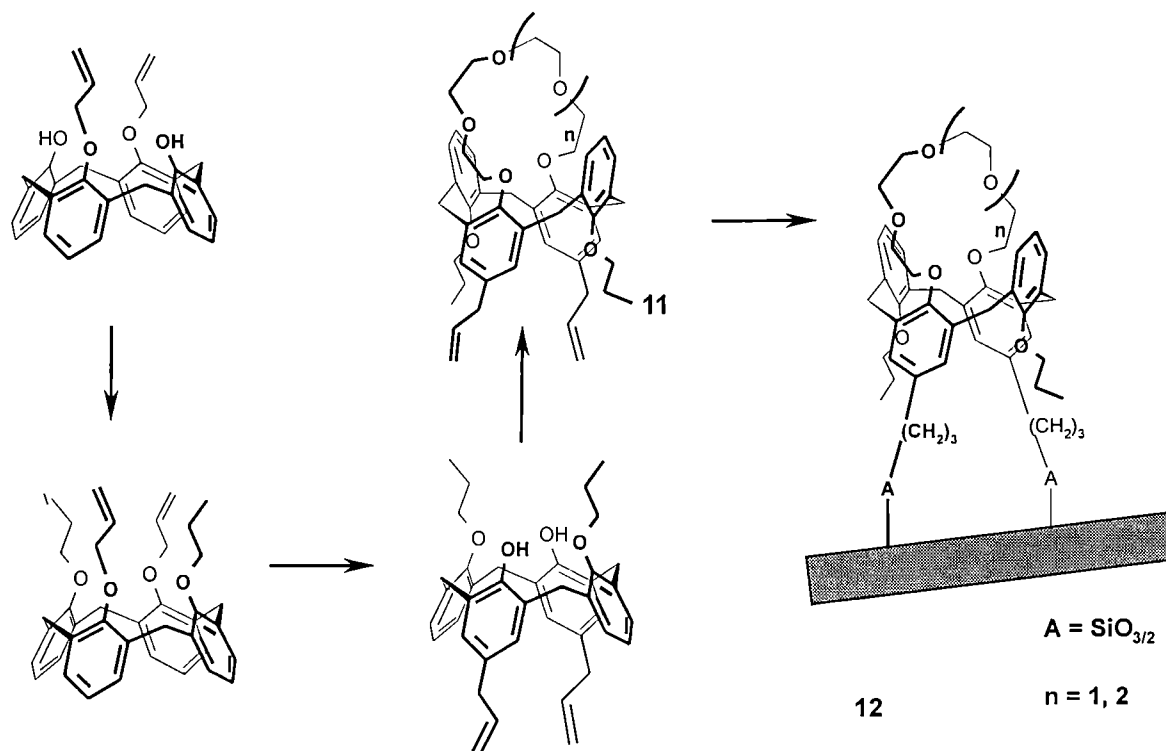
Rys. 6. Immobilizowanie na reaktywnym oligomerze z wykorzystaniem wąskiego obrzeża kaliksarenu

Fig. 6. Immobilization of a calixarene on a reactive oligomer with the use of calixarene's narrow rim

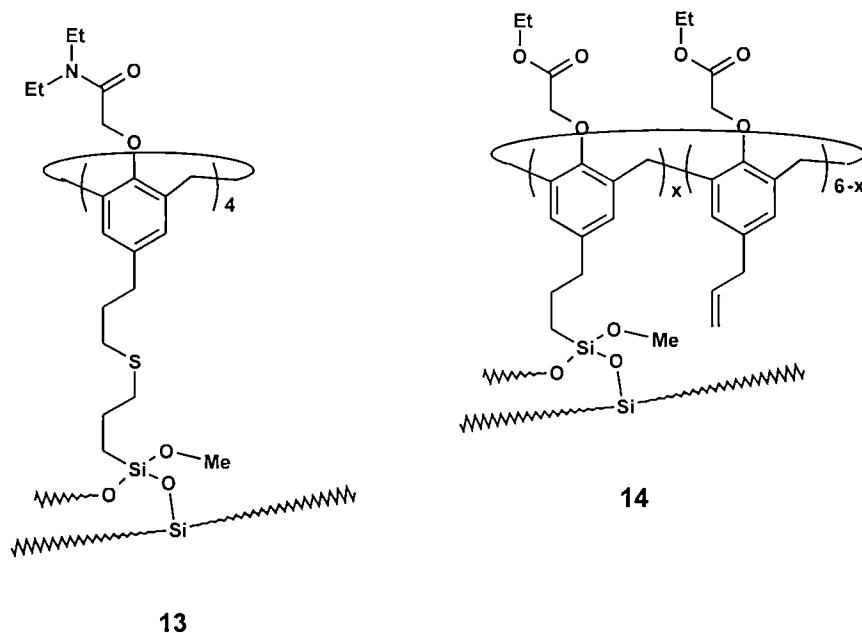
Rysunek 5 przedstawia przykład wykorzystania szerokiego obrzeża kaliksarenu 5 do osadzenia go na matrycach za pomocą grup typu chlorków kwasowych (a) lub grup chlorometylowych (b) [14]. W tym drugim przypadku selektywny względem jonów sodowych kaliksaren (5) poddano działaniu oligomeru 6 w obecności $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ jako katalizatora. Mimo braku przekonujących dowodów dotyczących struktury otrzy-

manyh produktów (7 i 8) wykorzystano je do kompleksowania jonów sodowych. Badania wykonano metodami UV (autorzy obserwowali powstawanie nowego pasma absorpcji po dodaniu roduku sodu).

Autorzy pracy [14] przedstawili również metodę wykorzystania wąskiego obrzeża kaliksarenu w reakcji z reaktywnym oligomerem 6 (rys. 6) [15]. Badania ekstrakcji różnych pikrynianów do fazy organicznej wyka-



Rys. 7. Kaliksaren z mostkiem eteru koronowego (11) unieruchomiony na żelu silikonowym
 Fig. 7. Crown ether (11) bridged calixarene immobilized on a silicone gel



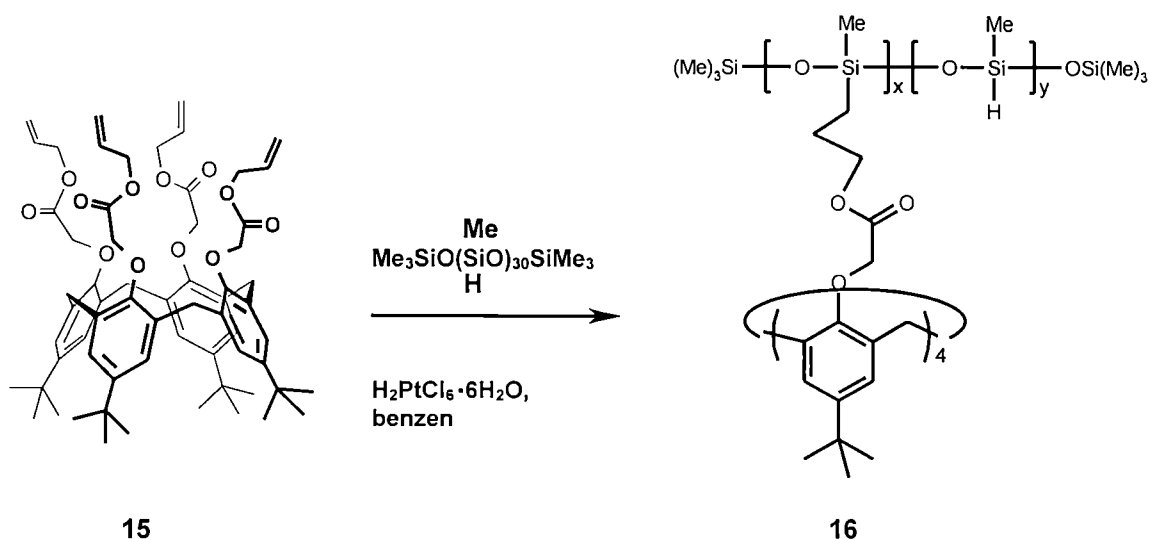
Rys. 8. Kaliksareny zastosowane do wypełnień w HPLC
 Fig. 8. Calixarenes used as HPLC packings

zały, że powstały prawdopodobnie oligomer 10 charakteryzuje się zwiększoną (w stosunku do kaliks[4]arenu 9 i niemodyfikowanego oligomeru 6) zdolnością przenoszenia jonów Ag^+ , Hg^+ i Hg^{2+} do fazy organicznej.

Jonofory kaliksarenowe stosowano również do modyfikacji żelu silikonowego stosowanego w chromatografii [16]. Kowalencyjnie wiązano przy tym selektyw-

ne względem jonów cezu ($n = 2$) i potasu ($n = 1$) jonofory 11 z żelem silikonowym w reakcji hydrosylilowania (rys. 7). Produkt 12 w postaci fazy stacjonarnej kolumny chromatograficznej został wykorzystany do rozdzielania jonów potasowych i cezowych od jonów innych litowców.

Przedstawione na rys. 8 jonofory kaliksarenowe z



Rys. 9. Kaliksaren unieruchomiony na oligosiloksanie
 Fig. 9. Calixarene immobilized on oligosiloxane

ugrupowaniami amidowymi (13) i estrowymi (14) połączone z nośnikiem silikonowym zostały także wykorzystane jako wypełnienia w HPLC [17, 18]. Faza stacjonarna z ugrupowaniami tetraamidowymi (13) charakteryzowała się selektywną retencją jonów sodowych względem innych kationów metali alkalicznych i retencją jonów Ca^{2+} ponad Mg^{2+} , gdy fazą ruchomą była woda.

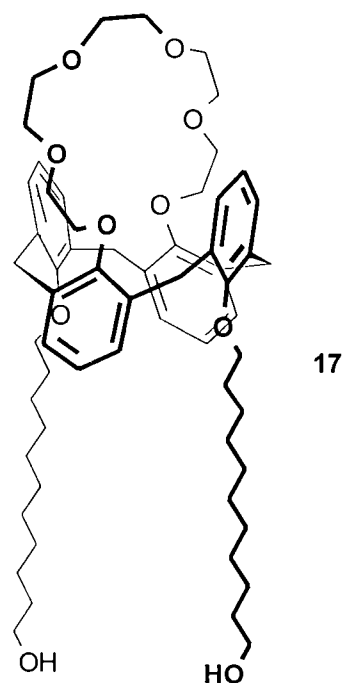
Wiele prac z tej dziedziny dotyczy prób zastąpienia najszerzej stosowanego w elektrodach jonoselektywnych poli(chlorku winylu) innym, bardziej uniwersalnym materiałem. Aby membrana z PVC spełniała stawiane przed nią zadania, potrzeba dużych ilości plastyfikatora. Wymywanie plastyfikatora i jonoforu powoduje małą trwałość membran. Aby zapobiec wypłukiwaniu jonoforu z membrany jonoselektywnej i zwiększyć jej trwałość podjęto próby kowalencyjnego związania jonoforu z łańcuchami poli(chlorku winylu) [19]. Jednakże membrana z PVC niezawierająca plastyfikatora nie wykazuje odpowiednich parametrów pracy. Może to być spowodowane tym, że PVC lub jego chemicznie modyfikowany analog nie pozwalają na dostateczną ruchliwość jonoforu w wymianie jonów, ze względu na zbyt wysoką temperaturę zeszklenia.

Polisiloksany charakteryzujące się niskimi wartościami temperatury zeszklenia są materiałem, który mógłby spełnić wymagania stawiane membranom. Rysunek 9 przedstawia przykład jonoforu unieruchomionego na oligo(metylowodorosiloksanie) (16) z wykorzystaniem reakcji hydrosililowania [20]. Otrzymany materiał o średnim ciężarze cząsteczkowym 4000–5000 zawiera, wg autorów, średnio dwa do trzech pierścieni makrocyclicznych w cząsteczce. Wprawdzie cztery grupy allilowe kaliksarenu 15 mogą w równym stopniu reagować z wielofunkcyjnym wodorosiloksanem, jednakże autorzy nie podali żadnych danych o potencjalnych produktach sieciowania. Przedstawiony produkt 16, w którym wszystkie cztery grupy uległy reakcji, musiałby mieć

ciężar cząsteczkowy co najmniej 9000, przy założeniu, że nie nastąpiło sieciowanie.

Elektrody jonoselektywne zawierające oligomer 16 charakteryzują się przedłużonym czasem pracy (pięciokrotnie dłuższym niż w przypadku standardowych elektrod z membranami z PVC) [21]. Zachowują one pewną selektywność względem jonów sodowych, ale zależność od stężenia nie jest prostoliniowa, a czas odpowiedzi wynosi ok. 1 min (elektrod z PVC — kilka sekund).

Receptor 17 z dwoma łańcuchami alifatycznymi zakończonymi grupami hydroksylowymi (rys. 10) wykorzystano do szczepienia dyspersji silikonowych w reak-



Rys. 10. Kaliks[4]aren do modyfikacji dyspersji silikonowych
 Fig. 10. Calix[4]arene used to modify silicone dispersions

cji z powierzchniowymi grupami silanowymi [22]. Wstępne badania wykazały, że takie dyspersje są zdolne do wyłapywania jonów cesowych, a po ich skompleksowaniu możliwa jest elektroforeza dodatnio naładowanych cząstek.

Wykorzystując grupy OH wąskiego obrzeża na handlowej matrycy polimerowej (XAD-4) unieruchamiano również kaliksaren o większej luce molekularnej — kaliks[8]aren, selektywny względem jonów Th^{4+} i UO_2^{2+} [23].

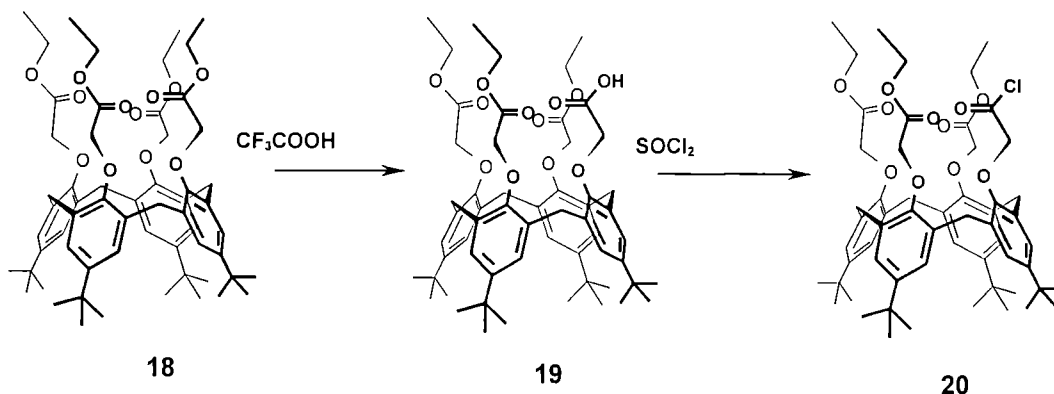
POLIMERY OTRZYMANE W WYNIKU POLIMERYZACJI MONOMERÓW KALIKSARENOWYCH

Jak wynika z danych literaturowych, większe możliwości otrzymania polimeru kaliksarenowego o określo-

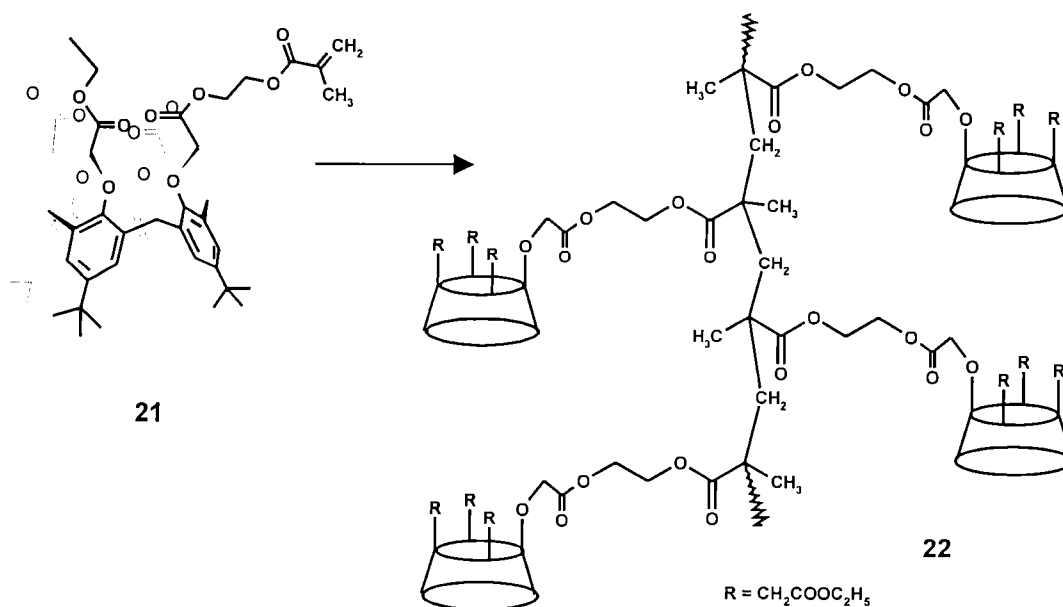
nej budowie stwarza metoda wbudowania *in situ* receptorów kaliksarenowych do łańcucha polimerowego w procesie syntezy związków wielkocząsteczkowych. Można w tym celu wykorzystać wcześniej wprowadzone reaktywne grupy funkcyjne zarówno po stronie wąskiego, jak i szerokiego obrzeża makrocyklu.

Eterowa pochodna kaliks[4]arenu **18** (rys. 11) zawierająca cztery grupy etyloksykarbonylometylowe w cząsteczce jest najczęściej wykorzystywana jako modelowy układ receptorowy. Pochodna tego typu jest jednym z najlepszych jonoforów selektywnych względem jonów sodowych [24, 25] i można ją stosunkowo łatwo otrzymać [26].

Ważne z punktu widzenia zachowania optymalnej budowy przestrzennej receptora jest selektywne wprowadzenie jednej grupy funkcyjnej do kaliksarenu. Böhrmer i inni opracowali metodę selektywnej hydrolizy



Rys. 11. Selektywna modyfikacja jednej grupy etyloksykarbonylometylowej w pochodnej kaliksarenu
Fig. 11. Selective modification of one ethoxycarbonylmethyl group in a calixarene derivative

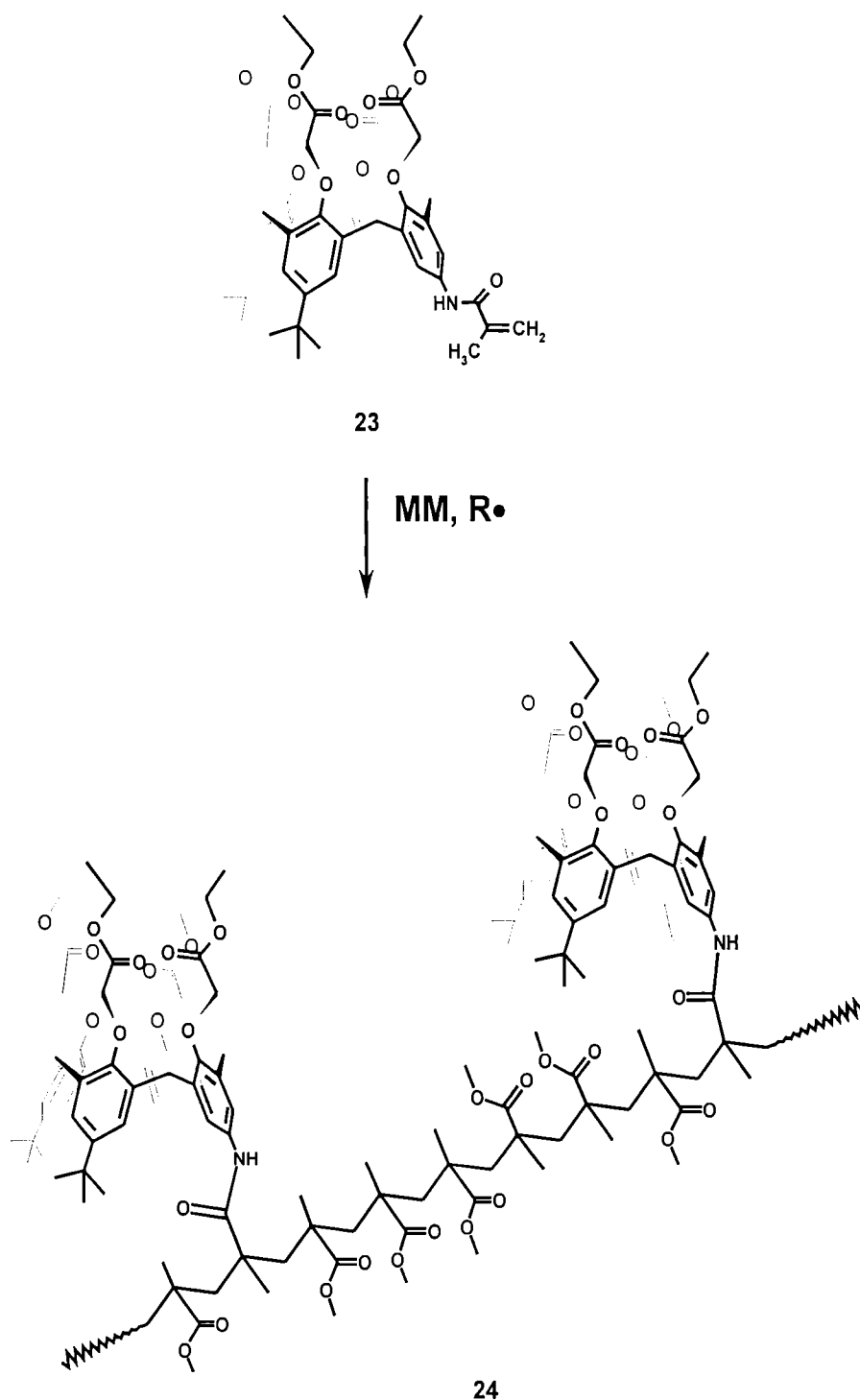


Rys. 12. Oligomer kaliksarenowy otrzymany na drodze polimeryzacji pochodnej monoakrylowej
Fig. 12. A calixarene oligomer prepared by polymerization of a monoacrylate derivative

tylko jednej z czterech grup estrowych [27] (rys. 11). Przemiana grupy karboksylowej w chlorek kwasowy, w reakcji z chlorkiem tionylu, otworzyła drogę do syntezy monomerów z jedną grupą zdolną do polimeryzacji.

McKervey jako pierwszy wykorzystał chlorek 20 w reakcji z metakrylanem 2-hydroksyetylu otrzymując z dobrą wydajnością monomer 21 (rys. 12) [28]. Ciężar cząsteczkowy produktu (22) wynosi 6745, co odpowia-

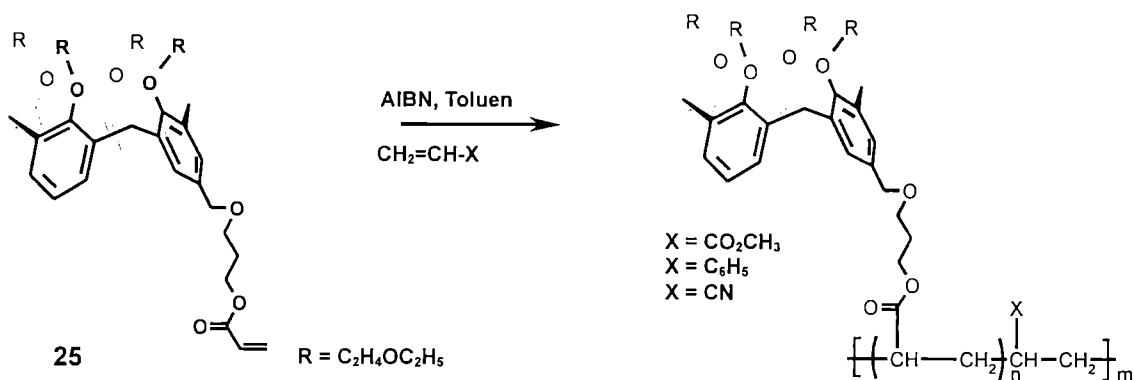
da łańcuchowi ze średnio sześcioma jednostkami kaliksarenu w cząsteczce. Tak mały ciężar cząsteczkowy produktu autorzy tłumaczą przeszkodami sterycznymi w monomerze. Duża objętościowo grupa boczna jest przyłączona przez średnio co drugi atom węgla łańcucha polimetakrylanowego. Warto zauważyć, że skompleksowanie soli sodowej w przestrzeni koordynacyjnej kaliksarenu uniemożliwia otrzymanie oligomeru w analogicznych warunkach.



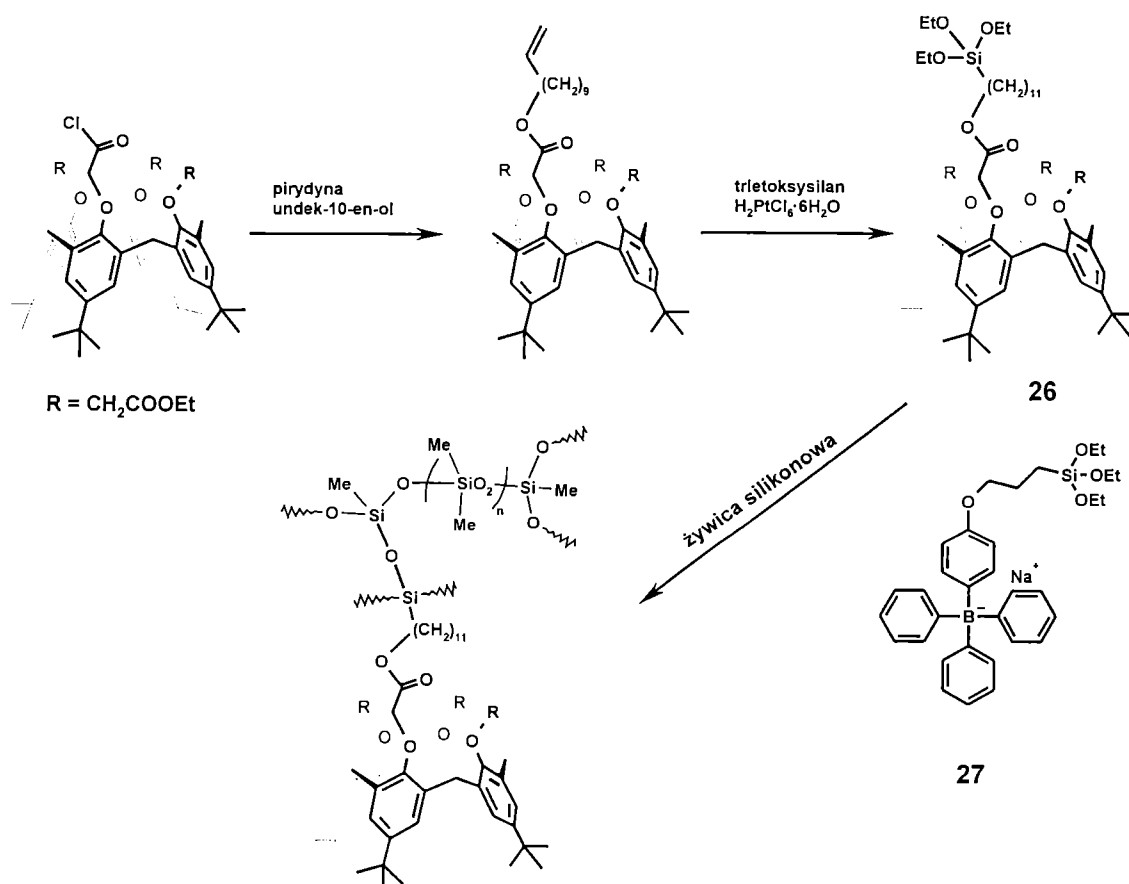
Rys. 13. Kaliksaren unieruchomiony z wykorzystaniem grup metakrylamidowych szerokiego obrzeża
Fig. 13. Calixarene immobilized with the aid of methacrylamide groups in the wide rim

Oligomer **22** wykorzystano do modyfikacji elektrod węglowych (ang. CMCPE — *Chemically Modified Carbon Paste Electrodes*) w analizie woltametrycznej [29, 30]. Zastosowanie kaliksarenów unieruchomionych na polimerze łączy ich dobre właściwości kompleksujące z dużą czułością woltametrycznego pomiaru stężenia jonów dwuwartościowych: ołowiu, miedzi i rtęci, natomiast zastosowanie monomerycznych kaliksarenów nie dało pozytywnego efektu, najprawdopodobniej z powodu ich silnej adsorpcji w głębi mikroporów cząstek węgla.

W przypadku wykorzystania grup receptorowych wąskiego obrzeża do kompleksowania, znacznie efektywniejsze jest wprowadzenie grupy zdolnej do polimeryzacji do położonego po przeciwnej stronie szerokiego obrzeża kaliksarenu. Przykład syntezy takiego jonoforu (**23**) (rys. 13) przedstawiono w pracy [31]. Do szerokiego obrzeża kaliksarenu wprowadzono selektywnie, bez konieczności użycia segmentu dystansującego, jedną ulegającą polimeryzacji grupę metakrylamidową. Kopolimery kaliksenu **23** z metakrylanem metylu (**24**) charakteryzowały się średnim ciężarem



Rys. 14. Kaliksareny połączone z łańcuchem polimeru dystansującym łącznikiem eterowym szerokiego obrzeża
 Fig. 14. Calixarenes bonded to the polymer chains as an ethereal spacer in the wide rim



Rys. 15. Modyfikacja wąskiego obrzeża kaliksarenu umożliwiająca połączenie z żywicami silikonowymi
 Fig. 15. Modification of calixarene's narrow rim enabling silicone resins to be bonded

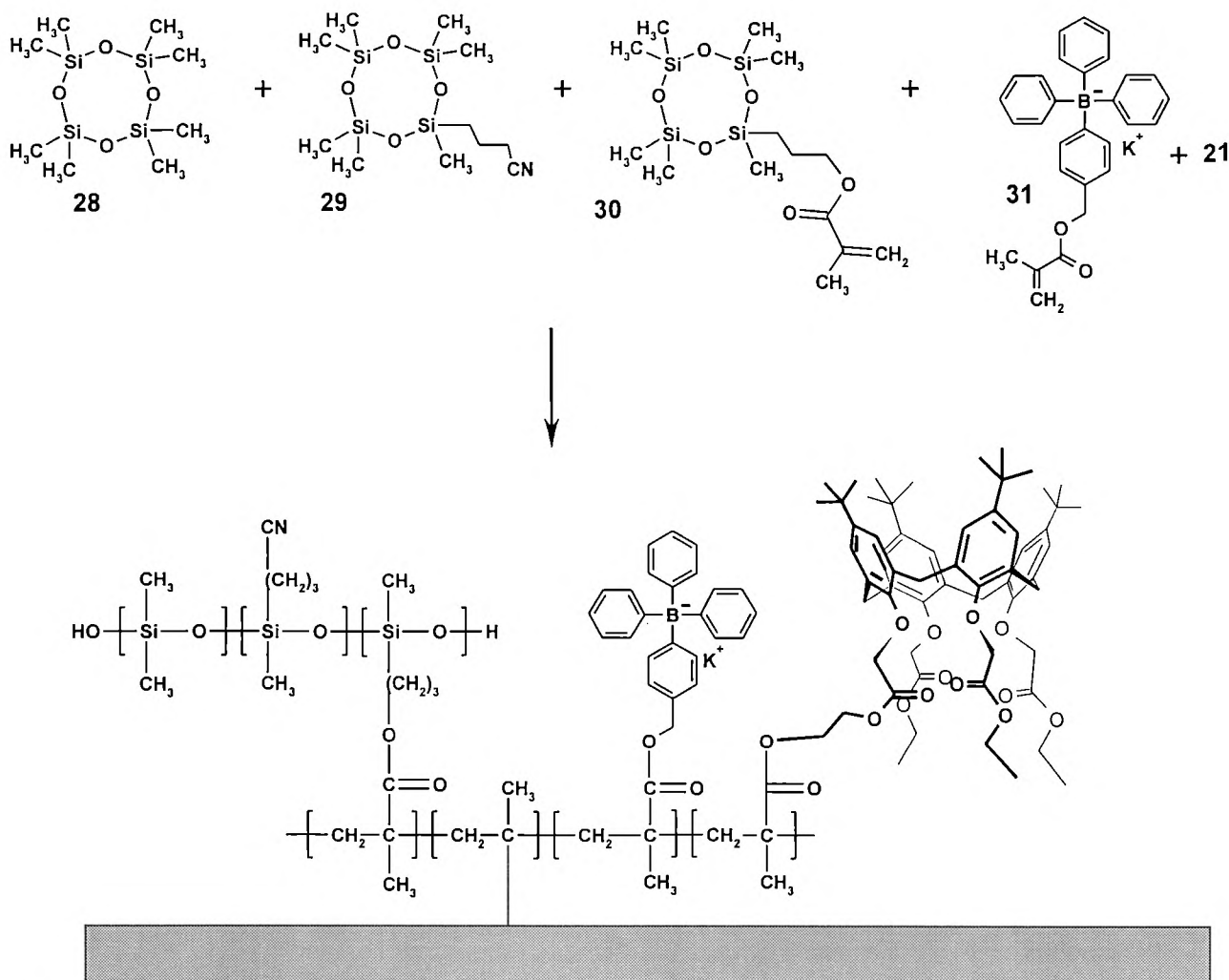
cząsteczkowym $M_n = 40\ 000\text{--}250\ 000$, co odpowiada stopniom polimeryzacji $D_n = 400\text{--}1500$ i średnio 4–90 jednostkom kaliksarenowym na jeden łańcuch polimerowy.

Polimer 24 został wykorzystany jako jonofor w membranie jonoselektywnej o przedłużonym czasie życia. Stwierdzono, że właściwości selektywnego rozpoznawania jonów przez zaprojektowane i wykonane membrany polimerowe pozostały identyczne jak w przypadku niemodyfikowanego chemicznie modelowego jonoforu.

Podobny monomer kaliksarenowy, zawierający łącznik dystansujący (25) otrzymali Blanda i Adou [32]. Został on poddany kopolimeryzacji ze standardowymi monomerami: akrylanem metylu, styrenem i akrylonitrylem (rys. 14). Wydajności polimerów o ciężarach cząsteczkowych dochodzących do 170 000 wahały się w granicach od 50 do 93%. Zastosowanie monomeru 25 w ilości większej niż 25% molowych w mieszaninie monomerów powodowało znaczne zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego produktu. Składu polimerów nie analizowano. Autorzy założyli, że jest on taki sam jak skład

wyjściowej mieszaniny monomerów. Przyjęcie takiego założenia jest możliwe tylko w przypadku wydajności polimeryzacji bliskiej ilościowej. Nie powiodła się, w odróżnieniu od monomeru 21, próba homopolimeryzacji monomeru kaliksarenowego 25.

Tsujimura i inni [33–35] badali możliwość zastosowania żywic silikonowych do membran jonoselektywnych. Żywice utwardzane z wykorzystaniem kaliksarenowego monomeru silikonowego charakteryzowały się niską temperaturą zeszczenia, elastycznością i po zastosowaniu ich jako membrany nie wymagały dodatku plastyfikatora. Jednak membrana taka nie charakteryzowała się liniowym przebiegiem zależności siły elektromotorycznej elektrody od logarytmu aktywności jonów sodowych. Problem ten można rozwiązać dzięki użyciu modyfikowanej soli lipofilowej (27), która wspomaga wnikanie kationów do wnętrza membrany. Czas odpowiedzi membrany bez soli lipofilowej wynosił 60 s, a po modyfikacji 8 s, co jest wartością porównywalną z charakterystyką membran starego typu. Współczynnik selektywności jonów sodowych względem potasowych końcowego produktu zawierającego wbudo-



Rys. 16. Budowa membrany półprzewodnikowego sensora potencjometrycznego
Fig. 16. The structure of semiconducting membrane of a potentiometric sensor

wany jonofor **26** i sól lipofilową **27** (rys. 15) wynosi $3,7 \cdot 10^{-3}$. Membrany te zastosowano do oznaczania jonów sodowych w surowicy i moczu.

Jedną z szeroko badanych w ostatnich latach grup czujników elektrochemicznych są sensory półprzewodnikowe, wykorzystujące tranzystory polowe (ang. *FET* — *Field Effect Transistor*) jako przetworniki sygnału [36]. Jedną z warstw takiego sensora stanowi membrana. Do niedawna do budowy większości półprzewodnikowych sensorów potencjometrycznych wykorzystywano plastyfikowany PVC i napotymano takie same problemy, jak w przypadku konstrukcji omówionych już membran do elektrod jonoselektywnych; efekty wypłukiwania składników membrany były przy tym zwielokrotnione ze względu na dużo mniejszą powierzchnię membrany.

Do wytwarzania membrany nowego typu stosowano kopolimery oktametylocyklotetrasiloksanu (**28**) z 2,4,4,6,6,8,8-heptametylo-2-(3-cyjanopropyl)cyklotetrasiloksanem (**29**) i 2,4,4,6,6,8,8-heptametylo-2-(3-metakryloksypropyl)cyklotetrasiloksanem (**30**) [37–39] (rys. 16). Wprowadzenie grupy cyjanowej miało za zadanie zwiększenie stałej dielektrycznej membrany, zaś wprowadzenie grupy metakrylowej pozwoliło na kowalencyjne związanie membrany z podłożem. Pozostałe składniki membrany — jonofor (**21**) i sól lipofilowa (**31**) również zawierają grupy metakrylowe umożliwiające ich związanie z membraną w wyniku fotopolimeryzacji. Tak otrzymane membrany wykazują co najmniej siedmiokrotnie dłuższy czas życia bez zmiany parametrów pracy.

PODSUMOWANIE

Makrocycle fenolowo-formaldehydowe (kaliksareny) stanowią idealną bazę do konstruowania receptorów selektywnych zarówno względem jonów, jak i cząsteczek obojętnych. Jednakże, żeby w pełni wykorzystać ich potencjalne możliwości pracy w różnych urządzeniach analitycznych, muszą być one zakotwiczone, najlepiej kowalencyjnie, w polimerze membrany lub wypełnienia. Zapewnia to nie tylko przedłużenie czasu pracy bez pogorszenia właściwości, ale w niektórych przypadkach może nawet prowadzić do zwiększonej ich selektywności.

LITERATURA

1. von Baeyer A.: *Ber* 1872, 5, 25, 280, 1094.
2. Baekeland L. H.: *Ind. Eng. Chem.* 1913, 5, 506.
3. Zinke A., Ziegler E.: *Ber.* 1944, 77B, 264.
4. Hayes B. T., Hunter R. F.: *Chem. Ind. (Berlin)* 1956, 193.
5. Gutsche C. D.: "Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry", tom 1., The Royal Society of Chemistry; Cambridge 1989.
6. Weber E.: "Progress in Macrocyclic Chemistry (Synthesis of Macrocycles, the Design of Selective Complexing Agents)", John Wiley & Sons; Nowy Jork 1989, tom 3., str. 337–419.
7. Vicens J., Böhmer V.: "Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holandia 1991.
8. Tsukagoshi K., Yu Yu K., Maeda M., Takagi M., Miyajima T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995, 68, 3095.
9. Dahl P. K., Arnold F. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7417.
10. Shinkai S., Kawaguchi H., Manabe O.: *J. Polym. Sci., Part C* 1988, 26, 391.
11. Shinkai S., Koreishi H., Ueda K., Manabe O.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 233.
12. Shinkai S., Koreishi H., Ueda K., Arimura T., Mauabe O.: *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6371.
13. Beer P. D., Drew M. G. B., Hesek D., Kan M., Nicholson G., Schmitt P., Sheen P. D., Williams G.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, 2783.
14. Deligöz H., Yilmaz M.: *J. Polym. Sci. A* 1995, 33, 2851.
15. Deligöz H., Yilmaz M.: *Solv. Extr. Ion Exchange* 1995, 13, 19.
16. Arena G., Casnati A., Contino A., Mirone L., Sciotto D., Ungaro R.: *Chem. Commun.* 1996, 2277.
17. Brindle R., Albert K., Harris S. J., Tröltzsch C., Horne E., Glennon J.: *J. Chromatogr. A* 1996, 731, 41.
18. Glennon J., Horne E., Hall K., Cocker D., Kuhn A., Harris S. J., McKervey M. A.: *J. Chromatogr. A* 1996, 731, 47.
19. Cross G. G., Fyles T. M., Suresh V. V.: *Talanta* 1994, 41, 1589.
20. Kimura K., Tsujimura Y., Yokoyama M., Maeda T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, 71, 657.
21. Kimura K., Matsuba T., Tsujimura Y., Yokoyama M.: *Anal. Chem.* 1992, 64, 2508.
22. Nechifor A. M., Philipse A. P., de Jong F., van Duynhoven J. P. M., Egbernik R. J. M., Reinhoudt D.: *Langmuir* 1996, 12, 3844.
23. Pathak R., Rao G. N.: *Anal. Chim. Acta* 1996, 335, 283.
24. Diamond D., Cadogan A., McKittrick T., Grady T., Harris S. J., McKervey M. A.: *Anal. Proc. Inc. Anal. Commun.* 1995, 32, 137.
25. Brunink J. A. J.: "Sodium-selective CHEMFETS", Praca doktorska, University of Twente, Enschede, Holandia 1995.
26. Arnaud-Neu F., Ferguson G., McKervey M. A.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1992, 1119.
27. Böhmer V., Vogt W., Harris S. J., Leonhard R. G., Collins E. M., Deasy M., McKervey M. A., Owens M.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1990, 431.
28. Harris S. J., Barrett G., McKervey M. A.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1224.
29. Arrigan D. W. M., Svehla G., Harris S. J., McKervey M. A.: *Anal. Proc.* 1992, 29, 27.
30. Arrigan D. W. M., Svehla G., Harris S. J., McKervey M. A.: *Electroanalysis* 1994, 6, 97.
31. Parzuchowski P., Malinowska E., Rokicki G., Brzózka Z., Böhmer V.: *New J. Chem.* 1999, 23, 757.
32. Blanda M. T., Adou E.: *Polymer* 1998, 39, 3821.
33. Tsujimura Y., Takenobu T., Yokoyama M., Kimura K.: *Analyst* 1996, 121, 1705.
34. Kimura K., Tsujimura Y., Yokoyama M.: *Pure Appl. Chem.* 1995, 67, 1085.
35. Tsujimura Y., Yokoyama M., Kimura K.: *Anal. Chem.* 1995, 67, 2401.
36. Brzózka Z., Wróblewski W.: "Sensory Chemiczne", Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
37. van der Wal P. D., Sudhölter E. J. R., Boukamp B. A., Bouwmeester H. J. M., Reinhoudt D. N.: *J. Electroanal. Chem.* 1991, 317, 153.
38. van der Wal P. D., Skowrońska-Ptasińska M., van der Berg A., Sudhölter E. J. R., Reinhoudt D. N.: *Anal. Chim. Acta* 1990, 231, 41.
39. Reinhoudt D.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1996, 115, 109.